

KOR-1 T-0 C-1

KOR-1
Theory
HIL F61,Gp. XV,K06

Theory

Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

지시사항

- 이 시험은 **10 문제**로 이루어져 있다.
- 각 공지는 중 소리로 알려준다.
- **”START”** 신호가 주어진 뒤 시작하라. 시험 시간은 **5시간**이다.
- 모든 결과는 **답안지**의 지정된 상자 안에 적절하게 펜으로 써야 한다. 연습지가 필요하면 시험지의 뒷면을 사용하라. 답안지 상자 안의 내용이 채점된다는 점을 명심하라.
- 필요한 경우 관련된 계산을 적절히 상자 안에 써라. 풀이가 있어야 정답에 대해 만점을 줄 수 있다.
- **객관식 질문에서 답을 바꾸고 싶으면**, 선택했던 체크 박스를 까맣게 완전히 채운 뒤, 옆에 **새로운 빈 체크 박스**를 그려라.
- 제공된 펜과 계산기만을 사용하라.
- 번역이 불분명한 경우 이 시험의 공식 영어 버전을 요청하여 볼 수 있다.
- 감독관은 **”STOP”** 신호를 주기 전 **30분 전**에 공지를 할 것이다.
- **”STOP”** 신호가 주어지면 즉시 **멈추어야** 한다. 멈추지 않으면 시험에서 실격한다.
- 감독관이 지시가 있는 후, **표지를 위로 하여 모든 답안지를 봉투 안에 넣어라. 봉투는 밀봉하지 않는다.**
- 허락없이 시험 장소를 떠날 수 없다. 도움이 필요한 경우, 필요한 도움에 맞는 커뮤니케이션 카드를 들어라. (각 커뮤니케이션 카드의 뜻은 아래의 표를 참조하라)
- QR 코드 근처에 어떤 것도 **쓰거나 그리지 말라.**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

KOR-1 T-0 G-2

G0-2
Korean (Republic of Korea)

		
화장실에 가고 싶거나, 스낵이 먹고 싶거나, 휴식이 필요하다.	물병에 물 보충이 필요하다.	공식 영문 문제지를 보고 싶다.

커뮤니케이션 카드의 뜻

GOOD LUCK!

문제 및 배점 정보

	제목	문제지 쪽수	답안지 쪽수	총합	퍼센트
1	분자 영상	3	4	22	5
2	전기화학적 CO ₂ 환원	4	5	33	5
3	인공 광합성	4	6	29	6
4	플루오르화 반응과 초원자가 화합물	5	4	34	6
5	수소화탈황반응	3	4	34.5	7
6	메테인에서 메탄올로의 직접 변환	3	4	32	7
7	효소의 반응속도론	3	5	34	7
8	나자로프 반응 (Nazarov Reaction)	2	3	31	5
9	유기합성에서 전기분해 반응	6	5	29	6
10	스위스 - 의약품의 나라	6	4	39	6
총합					60

물리 상수와 공식

상수

플랑크 상수	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
볼츠만 상수	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
빛의 속력	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
전자 전하	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
아보가드로 수	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
기체 상수	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
패러데이 상수	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
표준 압력	$p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
SHE:	표준 수소 전극 ($p = 1 \text{ bar}$)
전자볼트	$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
전하량과 전류	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
절대 0도	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
옹스트롬	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
피코 (p)	10^{-12}
나노 (n)	10^{-9}
마이크로 (μ)	10^{-6}
밀리 (m)	10^{-3}
센티 (c)	10^{-2}
데시 (d)	10^{-1}
킬로 (k)	10^3
메가 (M)	10^6
기가 (G)	10^9
테라 (T)	10^{12}
파이 (π)	$\pi = 3.141592 \dots$
오일러 수	$e = 2.718281 \dots$

공식

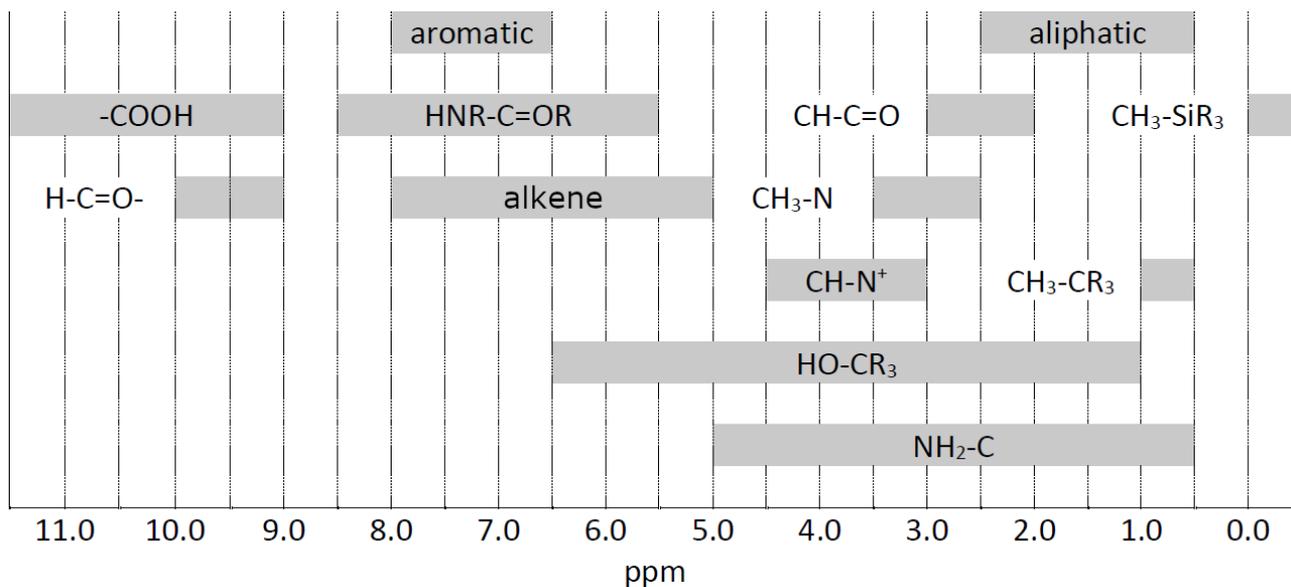
이상 기체 방정식	$pV = nRT = Nk_B T$
깁스 자유 에너지	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ 여기서 n 은 전자 mol 수
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
반응 계수 $Q : aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
네른스트 식	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
전류	$I = Q/t$
패러데이 식	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
전기장 내 존재하는 전하 q 의 에너지	$E = k \frac{q_1 q_2}{d}$
아레니우스 식	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
램버트-비어 (Lambert-Beer) 식	$A = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
헨더슨-라셀바흐 식	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
광자의 에너지	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
적분 속도 법칙	
... 0차	$[A] = [A]_0 - kt$
... 1차	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... 2차	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
1차 반응의 반감기	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2차 반응의 반감기	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
방사능	$A = k \cdot N$
반지름 R 인 구의 표면적	$A = 4\pi R^2$
반지름 R 인 구의 부피	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

주기율표

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94																	9 F 19.00
4 Be 9.01																	8 O 16.00
11 Na 22.99																	17 Cl 35.45
12 Mg 24.31																	16 S 32.06
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La [226]	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 [269]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]			

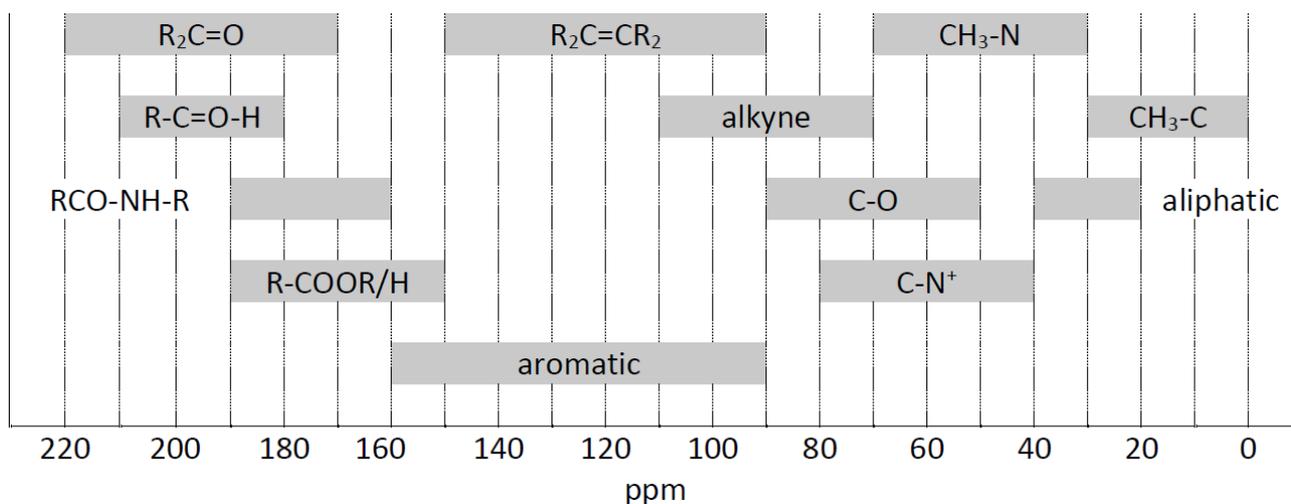
NMR 화학적 이동 표

¹H NMR 화학적 이동



방향족, 지방족, 알카인의 가능한 범위

¹³C NMR 화학적 이동



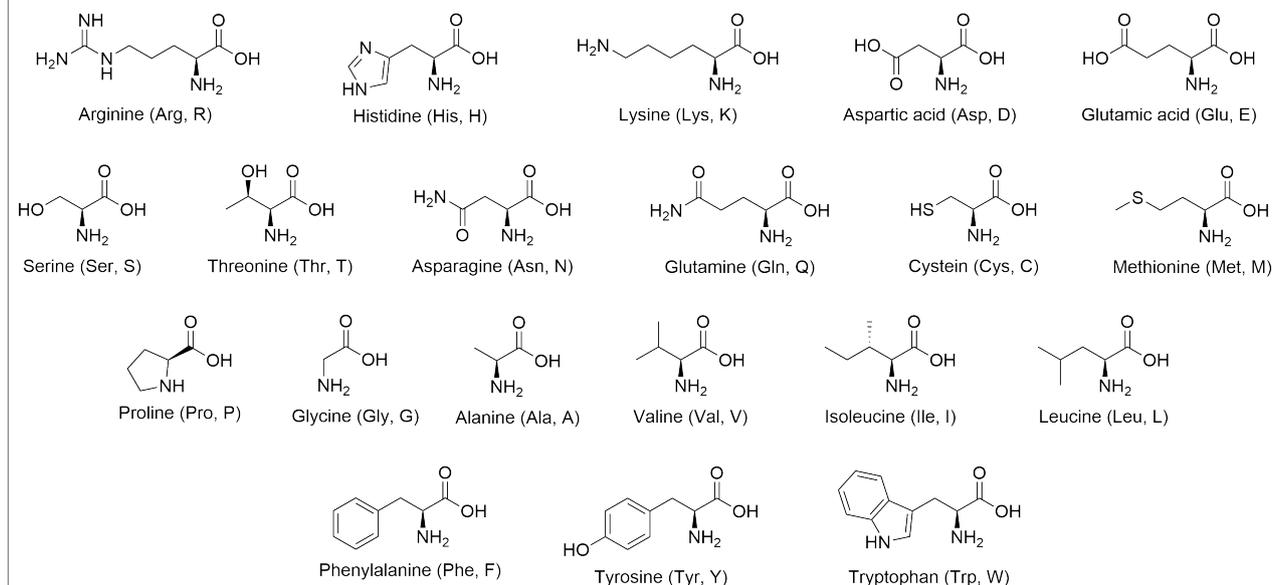
방향족, 지방족, 알카인의 가능한 범위

¹H NMR 짝지음 상수 (Coupling Constants)

Type of hydrogen	J _{ab} (Hz)
R ₂ CH _a H _b	4-20
R ₂ CH _a -CR ₂ H _b	2-12
R ₂ CH _a -CR ₂ -CR ₂ H _b	회전이 자유로운 경우: < 0.1 그 외 회전이 고정된 경우: 1-8
RH _a C=CRH _b	cis: 7-12 trans: 12-18
R ₂ C=CH _a H _b	0.5-3
RH _a C=CR-CR ₂ H _b	0.5-2.5

아미노산 목록

Overview of amino acids and their three- and one-letter codes



아미노산 명칭과 구조

분자 영상

전체의 5%											
문제	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	총합
배점	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
점수											

분자 영상(Molecular imaging) 기술은 의료 진단 분야에서 강력한 도구 중 하나로 사용된다. 동위원소 ^{99g}Tc (g = 바닥 상태)의 핵 이성질체인 ^{99m}Tc (m = 준안정 상태)는 방사선 영상 분야에서 우수한 특성 (감마 방사체(γ -emitter), $t_{1/2} = 6.015$ h)을 나타낸다. ^{99m}Tc 는 소위 테크네튬 생성기로 불리는 장치에서 모핵종의 음의 베타 붕괴(β^- decay) 과정을 통해 ^{99m}Tc -과테크네튬산 염(pertechnetate) [$^{99m}\text{TcO}_4$] $^-$ 형태로 얻어진다.

1.1 ^{99m}Tc 의 모핵종(A)와 이때 방출되는 입자(B)가 무엇인지 써라.

1.0pt



1.2 답안지에 아래의 다양한 ^{99m}Tc -프로브에 있는 방사성 금속(Tc)의 산화 상태를 각각 써라.

2.0pt

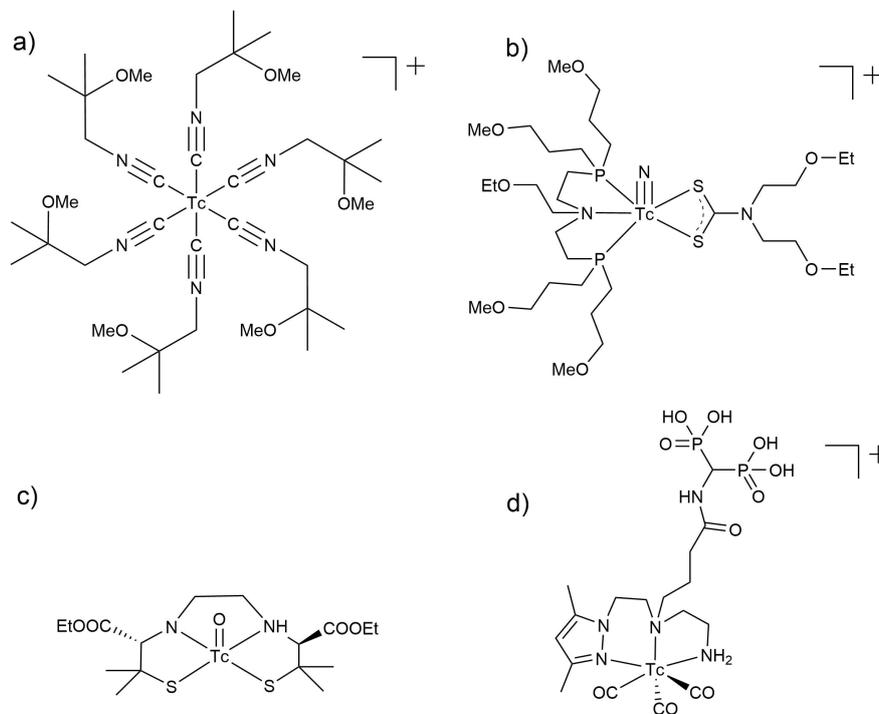


그림 1. a) ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardiolite) 심장 영상용, b) ^{99m}Tc -DBODC5 심장 영상용, c) Neurolite[®] 뇌 영상용, d) 뼈 영상용

7족 원소인 망가니즈(**Mn**), 테크네튬(**Tc**) 및 레늄(**Re**)의 산화-환원 전위는 주기율표의 일반적인 경향을 따른다 (아래 그림 2 참조).

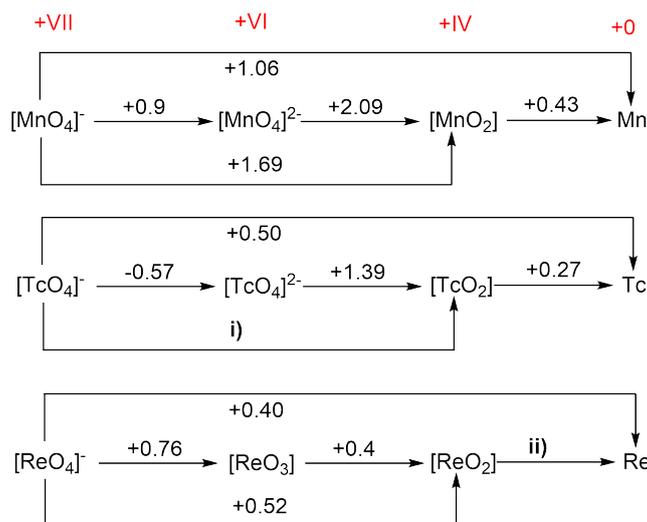


그림 2: 산성 조건에서 망가니즈족 원소들의 수소 환원 전위(SHE) 대비 전압을 Volt 단위로 나타낸 라티머 (Latimer) 다이어그램.

1.3 그림에 빠져 있는 두 개의 산화-환원 전위 i)과 ii)를 계산하라. 2.0pt

1.4 $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ 및 $[\text{ReO}_4]^-$ 를 비교하여 가장 강한 산화제를 선택하고 답안지의 체크 박스에 체크 표시하라. 1.0pt

1.5 위 그림 2에 제시된 값들을 이용하여, TcO_2 가 산성 조건 하에서 Tc와 TcO_4^{2-} 로 불균등화 (disproportionate)될 수 있는지 여부를 선택하라. 1.0pt

말단에 옥소-(O=) 또는 나이트리도(nitrido)-리간드($\text{N}\equiv$)를 포함한 산화 상태가 +5 (d^2 시스템)인 Tc와 Re 착화합물은 반자성(diamagnetic)을 나타낸다. 답안지의 모식도는 세 가지 가능한 분자 오비탈 에너지 다이어그램을 나타내고 있다.

1.6 관찰된 반자성에 부합하는 오비탈 에너지 다이어그램을 선택하고 답안지의 체크 박스에 체크 표시하라. 답안지의 다이어그램 중 올바른 다이어그램에 해당하는 전자 배치를 그려라. 2.0pt

$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^{99\text{g}}\text{TcO}_4$ 는 무색 분말이다. 이 화합물에 진한 HCl을 첨가하여 녹색 착화합물인 $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^{99\text{g}}\text{TcOCl}_4$ 로 변환시킬 수 있다.

1.7 이온 또는 중성 분자식을 사용하여 산화 및 환원 반쪽 반응식을 작성하고 전체 산화 환원 반응식을 써라. 4.0pt

병원에서 사용하는 모든 ^{99m}Tc 방사성트레이서(radiotracers)는 상용화된 키트(^{99m}Tc , $t_{1/2} = 6.015\text{ h}$)를 사용하여 “단일 공정(one pot)” 반응으로 합성된다. 일반적으로 ^{99m}Tc 생성 반응에서 얻어진 용출액은 12.5 GBq (GBq = giga Becquerel = 10^9 decays per second)의 방사성 활성을 나타낸다.

1.8 이 시료에 얼마나 많은 ^{99m}Tc 가 존재하는지 mol 단위로 계산하라.

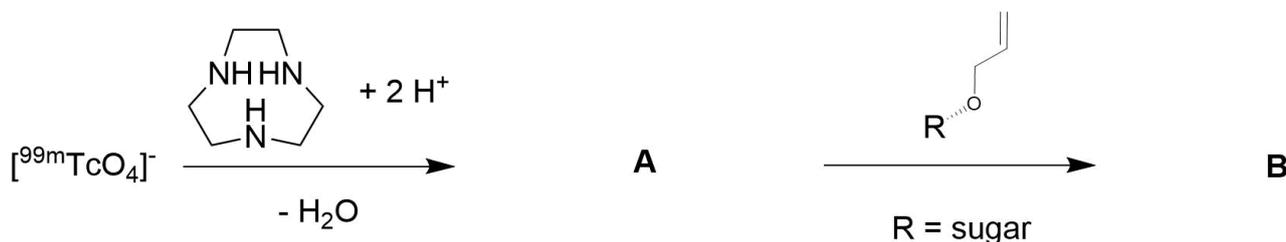
4.0pt

일반적인 영상 촬영의 경우 환자에게 약 200 MBq의 ^{99m}Tc 가 투여된다.

1.9 배설 작용으로 방사선 활성이 손실되지 않는다고 가정하라. 환자에게 투여된 방사성 물질의 활성이 초기 활성의 1% 미만으로 감소할 때까지 걸리는 시간을 계산하라.

2.0pt

방사성 금속을 바이오컨쥬게이션(Bioconjugation)하는 것은 화학 분야의 도전적인 일 중 하나다. 최근 예 중 하나는 알켄을 이용한 $^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})^+$ (**A**) (tacn = 1,4,7-triazacyclononane)의 (3+2) 고리화첨가(cycloaddition) 반응이다. 여기서 (3+2)는 전자의 수가 아니라 원자의 수를 나타낸다. 아래의 반응 개략도는 보호된(protected) 탄수화물을 표지하는(labeling) 반응의 예를 나타낸다.



1.10 답안지에 화합물 **A**와 **B**의 구조를 그려라. 그리고 각 화합물에 있는 테크네튬의 산화 상태를 기술하라.

3.0pt



분자 영상- 답안지

전체의 5%											
문제	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	총점
배점	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
점수											

1.1 (1.0 pt)

^{99m}Tc 의 모핵종(A)와 이때 방출되는 입자(B)가 무엇인지 써라.



A=

B=

1.2 (2.0 pt)

답안지에 아래의 다양한 ^{99m}Tc -프로브 에 있는 방사성 금속(Tc)의 산화 상태를 각각 써라.

a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)

그림에 빠져있는 두 개의 산화-환원 전위 i) 와 ii)를 계산하라.

i)

ii)

1.4 (1.0 pt)

$[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ 및 $[\text{ReO}_4]^-$ 을 비교하여 가장 강한 산화제를 선택하고 답안지의 체크 박스에 체크 표시하라.

$[\text{MnO}_4]^-$

$[\text{TcO}_4]^-$

$[\text{ReO}_4]^-$

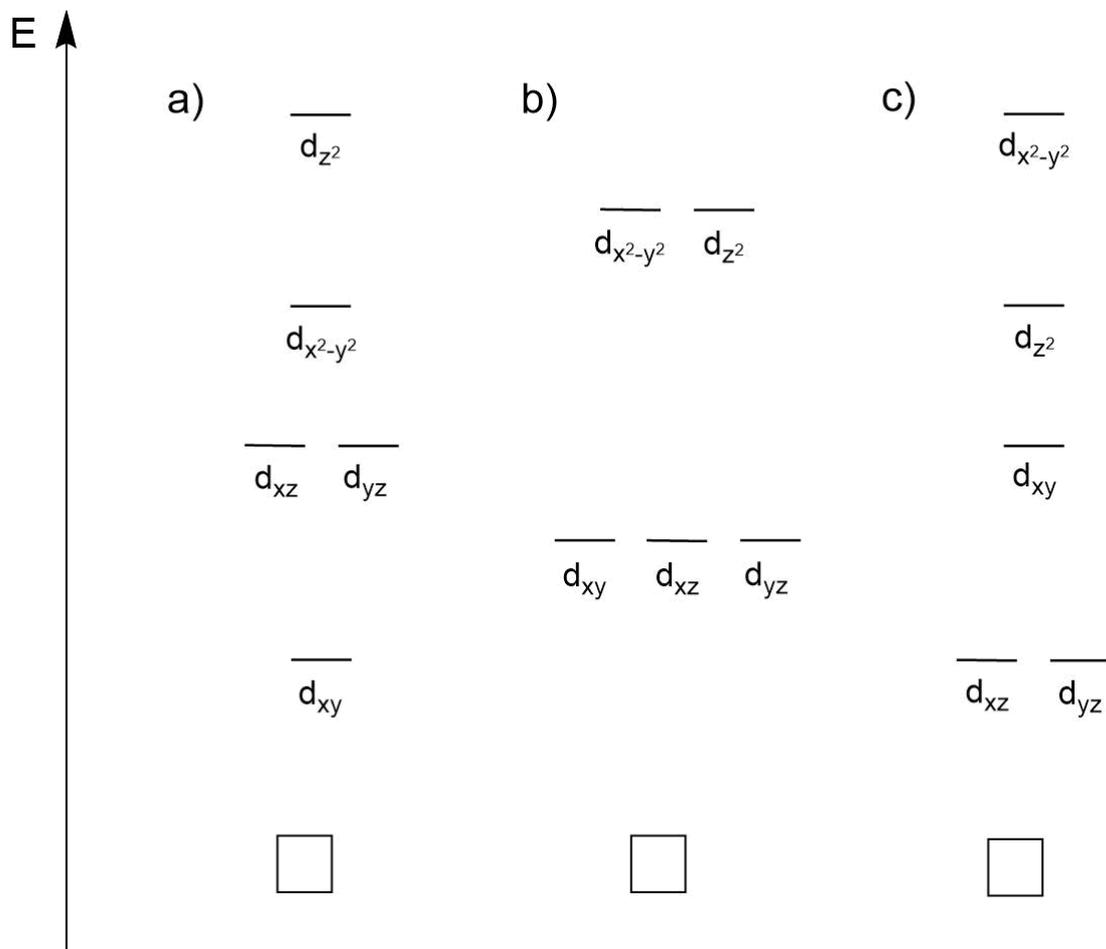
**1.5** (1.0 pt)

위 그림 2에 제시된 값들을 이용하여, TcO_2 가 산성 조건 하에서 Tc 와 TcO_4^{2-} 로 불균등화 (disproportionate)될 수 있는지 여부를 선택하라.

 yes

 no
1.6 (2.0 pt)

관찰된 반자성에 부합하는 오비탈 에너지 다이어그램을 선택하고 답안지의 체크 박스에 체크 표시하라. 올바른 다이어그램에 해당하는 전자 배치를 그려라.



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-1 A-3

A1-3
Korean (Republic of Korea)

1.7 (4.0 pt)

이온 또는 중성 분자식을 사용하여 산화 및 환원 반쪽-반응식을 작성하고 전체 산화-환원 반응식을 써라.

환원 반쪽-반응식:

산화 반쪽-반응식:

전체 산화-환원 반응식:

1.8 (4.0 pt)

이 시료에 얼마나 많은 ^{99m}Tc 가 존재하는지 mol 단위로 계산하라.

_____ mol

**1.9** (2.0 pt)

배설 작용으로 방사선 활성이 손실되지 않는다고 가정하라. 환자에게 투여된 방사성 물질의 활성이 초기 활성의 1% 미만으로 감소할 때까지 걸리는 시간을 계산하라.

$t =$ _____ h

1.10 (3.0 pt)

답안지에 화합물 **A**와 **B**의 구조를 그려라. 그리고 각 화합물의 테크네튬의 산화 상태를 기술하라.

A의 산화 상태:

B의 산화 상태:

전기화학적 CO₂ 환원

전체의 5%								
문제	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	총합
배점	2	8	3	3	5	8	4	33
점수								

최근 몇 년 동안 대기 중 이산화탄소 농도 증가로 인한 부정적인 기후 영향을 완화할 수 있는 유망하고 기술적으로 실현 가능한 접근법으로 이산화탄소를 고부가가치 제품으로 전환시키는 전기화학적 변환 기술이 고려되고 있다. 이를 위해 다양한 기술이 개발되었다. 이들 중에서 전기 화학적 수단을 이용한 이산화탄소 환원 반응(CO₂RR)은 재생 에너지를 사용하여 환경에 유해한 이산화탄소를 플랫폼 화학물질로 전환시킬 수 있다는 점에서 특히 주목받고 있다.

전기 촉매는 원래 느린 CO₂RR을 가속시킬 뿐만 아니라 전기 분해 반응 과정에서 원하는 반응 생성물(생성물 선택성)로 유도하는 데 필수적이다. 이와 같은 맥락에서 촉매 자체의 화학적 특성 뿐만 아니라 다양한 크기 범위의 형태 특성은 CO₂RR 생성물 분포를 결정하게 된다. 새로운 개념의 CO₂RR 촉매 설계는 반응물(예: H₂O, H₂ 및 CO₂)이 쉽게 접근할 수 있는 넓은 표면적을 제공하는 다공성(foam)형태의 전기 증착에 의존한다. 구리 기반 물질은 CO₂ 전기 분해에서 탄화수소와 알코올을 상당량 생산할 수 있는 것으로 알려진 유일한 금속 CO₂RR 촉매이다.

아래는 특정 물질의 열역학적 자료이다:

	$\Delta_f H^\ominus$ kJ mol ⁻¹	S^\ominus , J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O (l)	-285.83	69.95
O ₂ (g)	0	205.15
H ₂ (g)	0	130.68
CO ₂ (g)	-393.52	213.79
ethanol (l)	-276.00	159.86
n-propanol (l)	-302.54	192.80

표 1. 표준 상태(T = 298.15 K, p = 1 bar)에서 특정 물질에 대한 표준 생성 엔탈피 $\Delta_f H^\ominus$ 및 표준 엔트로피 S^\ominus

환원 반쪽 반응	E, V vs. SHE
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0.00

표 2. 표준 상태에서 반쪽-전지 반응과 표준환원 전위

- 2.1** 산성 조건에서 다음 전기화학적 환원 반응에 대한 반쪽 전지 반응의 균형 화학 방정식을 **작성하라.** 2pt
(i) CO₂에서 ethanol로 환원
(ii) CO₂에서 n-propanol로 환원

- 2.2** 환원 전극(cathode)에서의 반쪽반응과 산화전극(anode)으로 작용하는 H₂/2H⁺ 반쪽 반응을 **함께 이용하자.** CO₂에서 ethanol로의 환원 반응에 대한 표준 환원 전위 값을 **계산하라.** 8pt

구리 다공성 구조를 생성하는 전기 증착 반응은 구리 소스로 0.2 M 황산구리(CuSO₄·5H₂O)를 포함하는 1.5 M 황산 수용액에서 수행되었다.(그림 1 참고) Cu 디스크(1 cm²)와 Pt 호일이 각각 환원전극(cathode)과 산화전극(anode)으로 사용되었다.

- 2.3** 환원전극(cathode)에서 일어나는 반쪽 반응과 산화전극(anode)에서 일어나는 반쪽 반응을 모두 **작성하라.** 3pt

그림 1은 수소 기포를 템플릿(template)으로 하는 동력학적 금속 증착 원리를 보여주고 있다.

그림 2는 서로 다른 시간 (5 s, 20 s, 80 s)동안 금속을 증착한 뒤 얻은 3개의 서로 다른 Cu 다공성 구조(foam)에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여주고 있다.

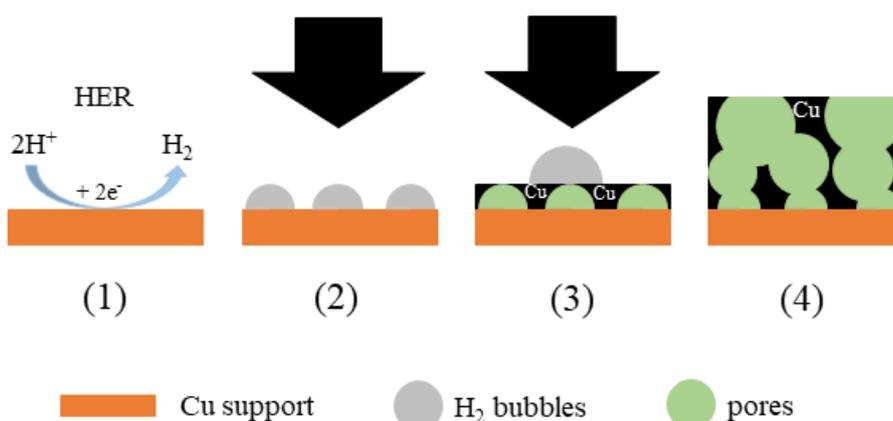


그림 1. 다공성(foam) 물질 전기 증착 과정. 수용액에서 전기 화학적 금속 증착(검은 화살표)이 진행되는 동안 높은 전류 밀도로 흘려주면 금속(Cu) 지지체에서 수소 발생 반응(HER)이 일어난다(1). 그 결과 전극 표면은 부분적으로 H₂ 기포로 덮이게 된다(2). 생성된 H₂ 기포는 금속 증착을 위한 템플릿 역할을 한다(3). 결과적으로 다공성이 매우 큰 금속이 생성된다(4).

- 2.4 그림 1의 금속 증착 메커니즘을 고려하여 **답안지의 그림 2**(그림 왼쪽 위 하얀 박스)에 제시된 다공성 Cu 사진에 해당하는 증착 시간을 각각 **써라**. 3pt

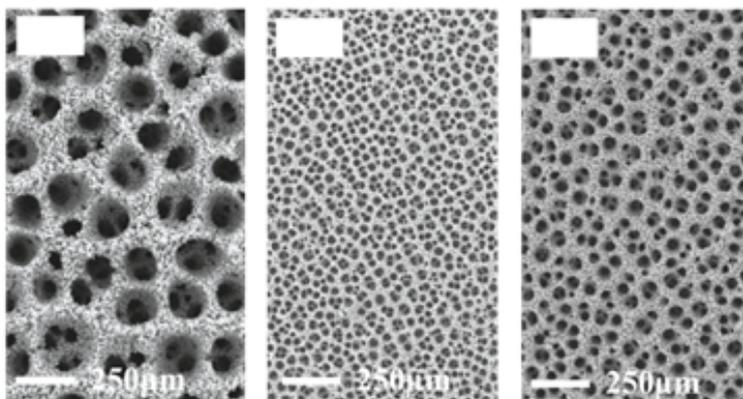


그림 2. 전류밀도가 $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ 인 일정 전류 조건에서 얻은 다공성 Cu 사진. 증착 시간은 각각 5 s, 20 s, 80 s 중 하나이다. 그림의 축적비는 모두 같다.

CuAg 합금은 CO_2 로부터 알코올을 전기 합성할 때 사용하는 매우 우수한 촉매이다. 전류 밀도가 $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ 인 일정 전류 조건에서 20 초 동안 Cu 호일(1 cm^2) 위에 전기 증착하여, 5.4 mg의 Cu-Ag 다공성 촉매(90 wt.% Cu, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$; 10 wt.% Ag, $M_{\text{Ag}} = 107.868 \text{ g mol}^{-1}$)를 얻었다. (마이너스 부호는 환원 전극에서 진행되는 환원 반응을 의미한다)

- 2.5 이 금속 증착 반응의 패러데이 효율(Faradaic efficiency, FE, %)을 **계산하라**. 5pt
 $\text{FE} = Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$ 으로 정의된다. Q는 전하량이다.

CO_2 로 포화된 0.5 M KHCO_3 35 mL 전해질 용액에 있는 Cu-Ag 합금 다공성 촉매(90 wt.% Cu; 10 wt.% Ag)를 사용하여 수행한 CO_2 전기 분해 실험에 대해 생각해 보자. CO_2 전기 분해는 일정한 (총) 전류 밀도 $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서 3600 s 동안 수행되었다. (전류 밀도는 1 cm^2 의 기하학적 표면적으로 정규화되어 있다는 점을 주의하라. 마이너스 부호는 환원전극에서 진행되는 환원반응을 의미한다). 전기 분해 반응 후, 생성물을 분석한 결과 ethanol의 질량 농도는 41.3 mg L^{-1} 이고, n-propanol의 질량 농도는 7.4 mg L^{-1} 이다. 두 알코올 모두 액체 반응 생성물이며 전기 분해 반응이 진행되는 동안 전해질에 축적된다. 이 반응에서 부산물로 생성되는 것은 오직 수소(H_2) 기체 뿐이라고 가정한다.

- 2.6 (a) Ethanol($MW_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) 생성에 필요한 전류 밀도와 (b) n-propanol($MW_{\text{n-propanol}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$) 생성에 필요한 전류 밀도를 각각 **계산하라**. 단, 전류 밀도가 전기 분해 시간에 따라 변하지 않는다고 가정한다. 8pt

- 2.7** 298.15 K, 1 bar에서 1 cm² 촉매 표면에서 생성되는 수소 기체의 부피를 계산하라. 4pt
단, 발생한 수소는 모두 기체 상으로 방출되며 이상 기체라고 가정한다.
만일 **문제 2.5**에서 결과를 얻지 못한 경우, $FE_{(EtOH)} = 45.1\%$, $FE_{(PrOH)} = 4.8\%$ 값을
사용하여 계산하라.



전기화학적 CO₂ 환원-답안지

전체의 5%								
문제	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
배점	2	8	3	3	5	8	4	33
점수								

2.1 (2 pt)

산성 조건에서 다음 전기화학적 환원 반응에 대한 반쪽 전지 반응의 균형 화학 방정식을 작성하라.

(i) CO₂에서 ethanol로 환원

(ii) CO₂에서 n-propanol로 환원

2.2 (8 pt)

환원 전극(cathode)에서의 반쪽반응과 산화전극(anode)으로 작용하는 H₂/2H⁺ 반쪽 반응을 함께 이용하자. CO₂에서 ethanol로의 환원 반응에 대한 표준 환원 전위 값을 계산하라.

$$E_{(\text{CO}_2 \text{ to ethanol})} \text{_____ V}$$

**2.3** (3 pt)

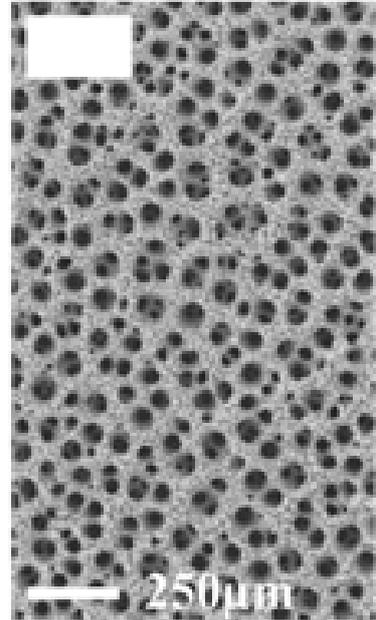
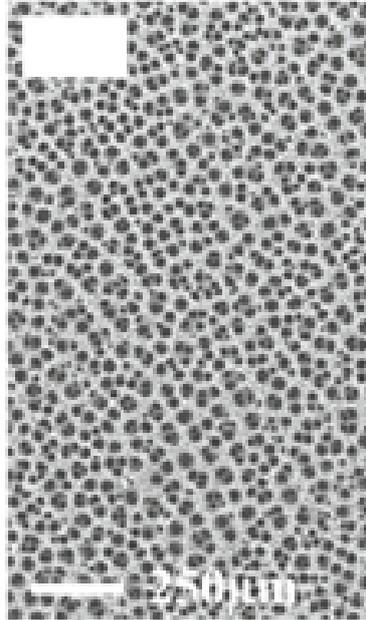
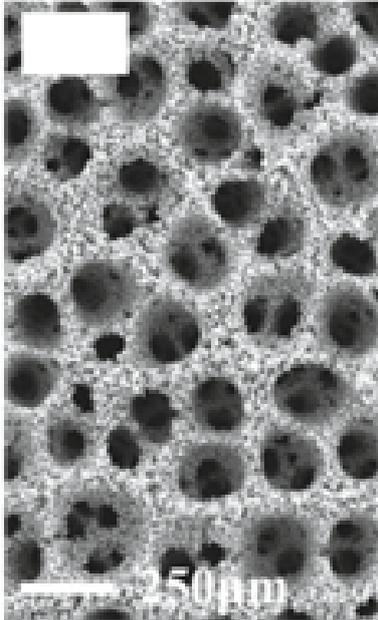
환원전극(cathode)에서 일어나는 반쪽 반응과 산화전극(anode)에서 일어나는 반쪽 반응을 모두 작성하라.

산화전극 반응(들):

환원전극 반응(들):

2.4 (3 pt)

금속 증착 메커니즘을 고려하여 아래 그림의 왼쪽 위 하얀 박스에 제시된 다공성 Cu 사진 위에 해당 증착 시간을 각각 써라.



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-2 A-3

A2-3
Korean (Republic of Korea)

2.5 (5 pt)

이 금속 증착 반응의 패러데이 효율(Faradaic efficiency, FE, %)을 계산하라.

FE = $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$ 으로 정의된다. Q는 전하량이다.

FE = _____ %

**2.6** (8 pt)

(a) Ethanol($MW_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ g mol}^{-1}$) 생성에 필요한 전류 밀도와 (b) n-propanol($MW_{\text{n-propanol}} = 60.10 \text{ g mol}^{-1}$) 생성에 필요한 전류 밀도를 각각 계산하라.
단, 전류 밀도가 전기 분해 시간에 따라 변하지 않는다고 가정한다.

(a) $j(\text{ethanol}) =$ _____ A cm^{-2}

(b) $j(\text{n-propanol}) =$ _____ A cm^{-2}

**2.7** (4 pt)

298.15 K, 1 bar에서 1 cm² 촉매 표면에서 생성되는 수소 기체의 부피를 계산하라.

단, 발생한 수소는 모두 기체 상으로 방출되며 이상 기체라고 가정한다.

만일 **문제 2.5**에서 결과를 얻지 못한 경우, $FE_{(EtOH)} = 45.1\%$, $FE_{(PrOH)} = 4.8\%$ 값을 사용하여 계산하라.

$$V_{H_2} = \text{_____ cm}^3$$

인공 광합성

전체의 6%									
문제	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	총합
배점	3	4	3	2	6	6	1	4	29
점수									

인공 광합성 연구는 태양 에너지를 화학 결합 형태로 에너지를 저장하는 것을 목표로 한다. 여기 감응제(sensitizer)는 광자를 흡수한 뒤 전하 분리 상태로 된다. 이 과정에서 여기된 전자는 촉매(수소 발생 촉매, HER)로 이동하여 두 번의 환원과정에 사용되어 H_2 를 생성한다. 감광제 또는 광 흡수제로 보통 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($bpy=2,2'$ -바이피리딘)가 사용되며, HER로는 보통 코발트 착물이 사용된다.

물 분해의 에너지

3.1 반응 $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ 의 엔탈피를 계산하라. 3pt

$$\text{양성자의 용매화(solvation) 에너지: } \Delta H_{aq}(H^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{수소 이온화 에너지: } IE_1 = 13.6 \text{ eV}$$

$$H_2 \text{ 해리 엔탈피: } \Delta H_{diss}(H_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

이상적으로, 25°C 에서 물은 전기화학적으로 **1.23 V**에서 O_2 와 H_2 로 분해된다. 이 과정은 $T\Delta S > 0$ 이므로 외부로부터 열이 필요하다. 과도하게 걸어진 전압이 발생시키는 열로 온도 감소를 상쇄시킬 때 이 과정을 **열 중립(thermoneutral)**이라고 한다.

25°C 에서, $H_2O(l)$ 생성 엔탈피($\Delta H_{H_2O}^\circ$)는 -285 kJ mol^{-1} 이다.

3.2 (a) 25°C 에서 1 mol의 H_2O 에 대한 물분해 반응 엔트로피 ΔS_R° 를 계산하라. 4pt
(b) 이때, 물분해 반응이 열 중립이 되는 전압을 계산하라.

촉매

코발트-살렌(salcomin) 형태의 착물은 양성자와 전자로부터 H_2 를 생성할 때 사용하는 잠재적 촉매이다. salcomin의 구조는 아래와 같다.

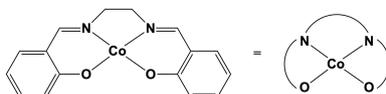


그림 1. salcomin의 구조.

- 3.3
- salcomin에서 코발트 원자의 산화 상태를 **결정하라**.
 - salcomin의 코발트 중심 주위의 기하학적 구조를 사면체, 평면 사각형 또는 팔면체 중에서 선택하고, **답안지**의 해당 체크박스에 체크 **표시하라**.
- 3pt

용액에서 salcomin은 O₂와 결합하고, 2개의 Co 중심에 배위하여 2 개의 salcomin 부위를 연결하게 된다. 그러면 2 개의 Co 중심부의 산화 상태는 모두 +3이 된다.

- 3.4 위 결과로 얻은 구조를 **그려라**.
- 2pt

H₂ 생성은 코발트 중심에서만 일어난다. 이 반응은 Co²⁺가 2개의 H⁺와 2개의 전자를 사용하여 시작하는 4단계 촉매 사이클로 설명할 수 있다. 이 중 어떤 단계에서는 분자 내 전자 이동에 의해 수소화물(hydride)이 생성된다.

- 3.5 착물의 전하와 Co 중심부의 산화 상태를 이용하여 촉매 사이클로 가능한 2가지 촉매 사이클을 **그려라**.
- Co 중심부의 산화 상태는 +3보다 크면 안된다. 수소화물(hydride) 형성 단계는 별표(*)로 **표시하라**. 이때, H⁺가 들어가는 단계는 **C**(화학 반응)로, 전자를 흡수하는 단계는 **E**(전기 화학 반응)로 **표시한다**. 아래 **그림 2**에 있는 촉매 사이클 예시를 참고하라. [Co^{II}]는 코발트-살렌 착물을 의미한다.
- 6pt

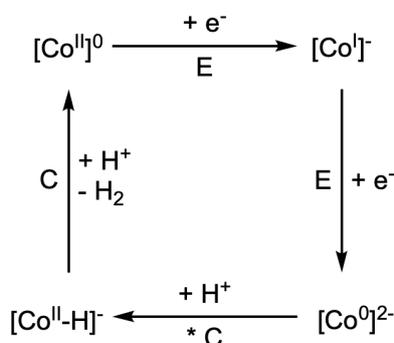


그림 2. 문제 3.5에 대한 촉매 사이클 예시

산화-환원 전위

- 3.6
- 표 1에 있는 코발트 착물의 산화-환원 전위 값을 이용하여 a) 중성 pH에서 물의 산화 6pt
b) 중성 pH에서 물의 환원에 적합한 촉매가 무엇인지 각각 **써라**.
 - 위 두 가지 반응에 해당하는 전체 반응식을 **작성하라**. (반응이 진행되는 착물에 대해서만 답하라) 그리고 중성 pH에서 전지의 전위를 **계산하라**.
 - pH = 7, T = 298 K에서 양성자 환원 반쪽 전지 전위는 -0.41 V이다.

코발트(III/II) 산화 환원 반응 쌍	E° vs 표준 수소전극
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+/2+}$	+1.92 V
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-/4-}$	+0.55 V
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{1-/2-}$	+0.38 V
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	+0.06 V
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	-0.18 V
$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{2-/3-}$	-0.6 V

표 1. 문제 3.6에 사용될 수 있는 산화 환원 반응 쌍 후보.
 $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ = 옥살산 이온, en = 1,2-에틸렌다이아민.

자연에서 일어나는 과정 엿보기

자연에서 일어나는 생물학적 H_2 저장소는 NADPH이며, 이는 NADP^+ 에 수소화물 이온(hydride)이 첨가되어 생성된다. 그림 3은 NADPH의 구조이다.

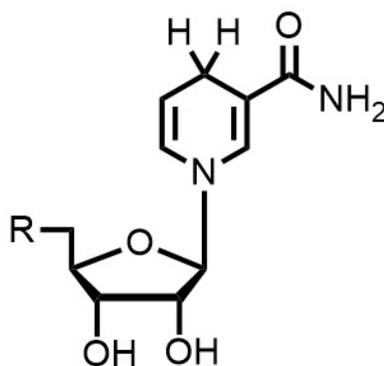


그림 3. NADPH 구조.

- 3.7 NADP^+ 의 구조를 **그려라**.

1pt

680 nm에서 클로로필의 흡광 계수 $\epsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다.

- 3.8** 광자 선속(photon flux)이 $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (1 E = 광자 1 mol)일 때, 680 nm에서 광자가 수소 원자를 생성하는 효율, $\phi = 20\%$ 라고 가정한다. 1초에 1 nmol의 H_2 를 생성하기 위해 필요한 a) 초당 광자의 개수를 계산하고, b) $1 \times 1 \text{ cm}$ 광학 셀에 있는 클로로필의 농도를 계산하라. 4pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-3 A-1

A3-1
Korean (Republic of Korea)

인공 광합성-답안지

전체의 6%									
문제	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	총합
배점	3	4	3	2	6	6	1	4	29
점수									

3.1 (3 pt)

반응 $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 의 엔탈피를 계산하라.

**3.2** (4 pt)(a) 25 °C에서 1 mol의 H₂O에 대한 물분해 반응 엔트로피 ΔS_R° 를 계산하라.(b) 이때, 물분해 반응이 열 중립이 되는 전압을 계산하라.(a) $\Delta S_R^\circ =$ _____ J mol⁻¹ K⁻¹

(b) _____ V

3.3 (3 pt)

- salcomin에서 코발트 원자의 산화 상태를 결정하라.
- salcomin의 코발트 중심 주위의 기하학적 구조를 사면체, 평면 사각형 또는 팔면체 중에서 선택하고, 해당 체크박스에 체크 표시하라.

산화수:

기하 구조 (해당 체크박스에 체크 표시하라):

- 사면체(tetrahedral)
- 평면 사각형(square planar)
- 팔면체(octahedral)

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-3 A-3

A3-3
Korean (Republic of Korea)

3.4 (2 pt)

위 결과로 얻은 구조를 그려라.

**3.5** (6 pt)

착물의 전하와 Co 중심부의 산화 상태를 이용하여 촉매 사이클로 가능한 2가지 촉매 사이클을 그려라. Co 중심부의 산화 상태는 +3보다 크면 안된다. 수소화물(hydride) 형성 단계는 별표(*)로 표시하라. 이때, H⁺가 들어가는 단계는 **C**(화학 반응)로, 전자를 흡수하는 단계는 **E**(전기 화학 반응)로 표시한다. 문제지에 있는 그림 2에 있는 촉매 사이클 예시를 참고하라. [Co^{II}]는 코발트-살렌 착물을 의미한다.

**3.6** (6 pt)

- 표 1에 있는 코발트 착물의 산화-환원 전위 값을 이용하여 a) 중성 pH에서 물의 산화 b) 중성 pH에서 물의 환원에 적합한 촉매가 무엇인지 각각 써라.
- pH = 7, T = 298 K에서 양성자 환원 반쪽 전지 전위는 -0.41 V이다.

a)

b)

- 위 두 가지 반응에 해당하는 전체 반응식을 작성하라. (반응이 진행되는 착물에 대해서만 답하라) 그리고 중성 pH에서 전지의 전위를 계산하라.

a)

b)

3.7 (1 pt)NADP⁺의 구조를 그려라.

**3.8** (4 pt)

광자 선속(photon flux)이 $100 \text{ nE s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ($1 \text{ E} = \text{광자 } 1 \text{ mol}$)일 때, 680 nm에서 광자가 수소 원자를 생성하는 효율, $\phi = 20\%$ 라고 가정한다. 1초에 1 nmol의 H_2 를 생성하기 위해 필요한 a) 초당 광자의 개수를 계산하고, b) $1 \times 1 \text{ cm}$ 광학 셀에 있는 클로로필의 농도를 계산하라.

a) 광자의 개수

b) 클로로필의 농도

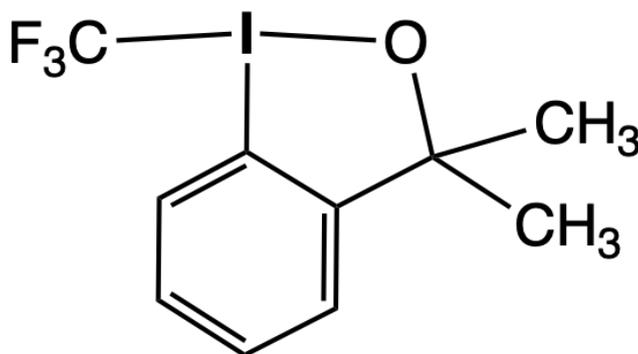
_____M

플루오르화 반응과 초원자가 화합물

전체의 6%										
문제	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	총합
배점	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
점수										

서론 - 플루오린은 Kr과 Xe와 같은 비활성 기체를 포함한 모든 원소들과 반응하여 안정하고 분리 가능한 화합물을 형성한다. 플루오린을 함유한 분자들은 종종 흔하지 않은 독특한 구조를 갖는다. 따라서, 플루오린은 14-18족 원소들과 초원자가(hypervalent) 화합물 형성에 자주 관여한다. 오늘날 플루오르화 유기 화합물의 합성은 아래의 화합물 **4**의 예와 같이 특별히 고안된 시약에 크게 의존한다.

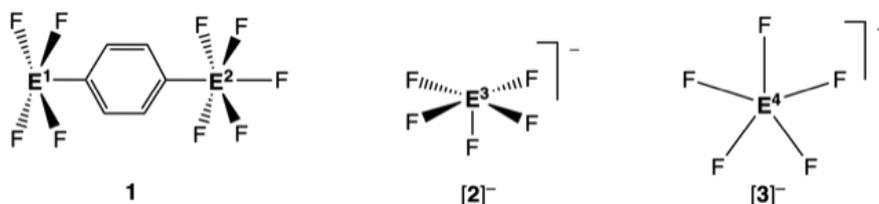
힌트: 시리즈 **E¹-E⁸**에 사용된 임의의 원소 E는 한번 이상 사용될 수 있다.



4

I 분자의 기하구조

- 4.1 세 화학종 **1**, $[2]^-$, 및 $[3]^-$ 에서 E^1 , E^2 , E^3 , 및 E^4 원소를 밝혀라. 답안지에 제공된 해당 상자에 정답을 써라. 4.0pt



1: 중성 분자, 비-쯔비터 분자(non-zwitterionic molecule), E^1 , 사각피라미드; E^2 , 팔면체,

(E^1 -F)의 평균 결합 길이=1.91Å; (E^2 -F)의 평균 결합 길이=1.58Å

$[2]^-$: 음이온, 사각피라미드, (E^3 -F)의 평균 결합 길이=1.96Å

$[3]^-$: 음이온, 오각 평면, (E^4 -F)의 평균 결합 길이=1.98Å

15	16	17	18
d(P-F), 1.50-1.68 Å	d(S-F) 1.52-1.60 Å	d(Cl-F), 1.63-1.85 Å	
d(As-F), 1.68-1.72 Å	d(Se-F), 1.75-1.80 Å	d(Br-F), 1.77-1.97 Å	d(Kr-F), 1.77-1.89 Å
d(Sb-F), 1.85-2.05 Å	d(Te-F), 1.80-2.00 Å	d(I-F), 1.90-2.00 Å	d(Xe-F), 1.77-2.00 Å

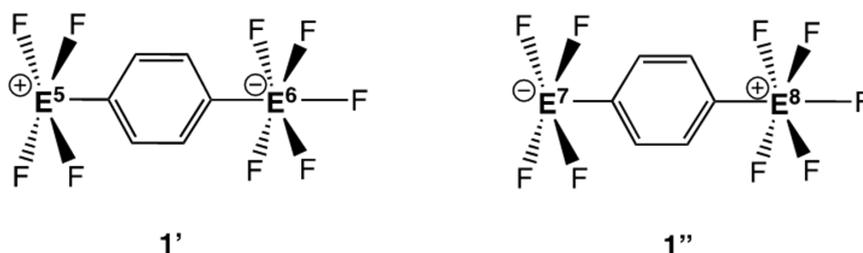
표 1. 15 - 18족 원소들에 대한 일반적인 E-F 결합 길이 범위

힌트:

- 지정된 분자 구조는 E^1 - E^4 에 결합하는 원자들의 배열을 나타낸다.
- 분자 **1**의 원소 분석 결과 탄소의 함량은 17.75 wt.%이다.

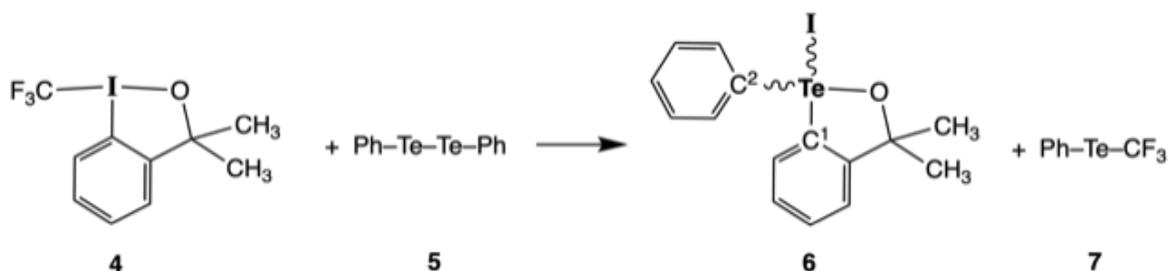
분자 **1**이 E^1 과 E^2 모두에 단일 형식 전하를 갖는 쯔비터 이온(zwitter ion)이고 아래 나타낸 가상의 분자 **1'**과 **1''**이 생성된다고 가정하라.

- 4.2 분자 **1**의 E-F 결합 길이와 비슷한 결합 길이를 가지며(표 1 참조), 주어진 분자 기하 구조에 해당할 수 있는 E^5 / E^6 및 E^7 / E^8 원소들을 선택하라. 답안지에 제공된 해당 상자에 정답을 써라. 4.0pt



II 반응성과 구조

아래 제시된 반응을 고려하라.

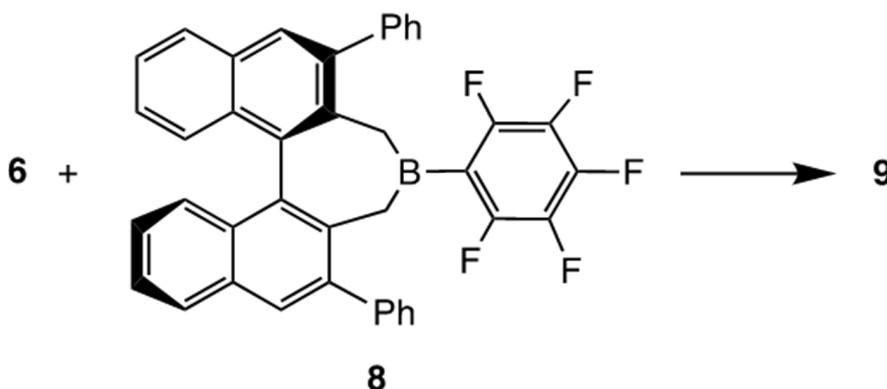


- 4.3** • Te 원자 주위의 원자가 껍질 전자쌍 배열을 고려하여 화합물 **6**의 이상적인 기하 구조를 결정하라. 답안지의 체크 상자에 체크 표시하라. 4.0pt
 • C¹-Te-I, C²-Te-I, I-Te-O, 및 C¹-Te-C²의 예상되는 이상적인 결합 각도를 대략적으로 제안하라. 답안지에 제공된 해당 상자에 정답을 써라.

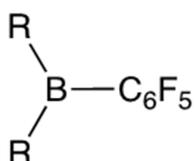
- 4.4** 답안지에 화합물 **4**와 **6**의 두 메틸기에 대해 예상되는 ¹H-NMR 시그널(signals) 수를 각각 적어라. 2.0pt

- 4.5** 화합물 **6**은 AgF 및 (H₃C)₃SiCF₃ (TMSCF₃)와 순차적으로 반응한다. 부산물 **C**와 **D** 그리고 올바른 기하구조를 고려하여 Te가 포함된 중간체 **A**와 최종 생성물 **B**를 나타내라. 답안지에 **A**와 **B**의 구조를 그리고 부산물 **C**와 **D**를 써라. 6.0pt
 힌트: **D**의 분자량은 92.08 g mol⁻¹이다.

입체적으로 부피가 크고, 카이랄(chiral)이며, 하나의 거울상 이성질체만을 갖는 루이스 산으로 알려진 붕소 유도체(derivative) **8**이 아래 그림에 표기된 화합물 **6**과 반응한다고 가정하라. 이 반응은 **6**과 **8**의 합에 해당하는 조성을 가진 새로운 생성물 **9**를 형성해야 한다. 또한 염(salt) 형태인 생성물 **9**의 양이온은 **6**에서, 음이온은 **8**에서 유래한다고 가정하라.



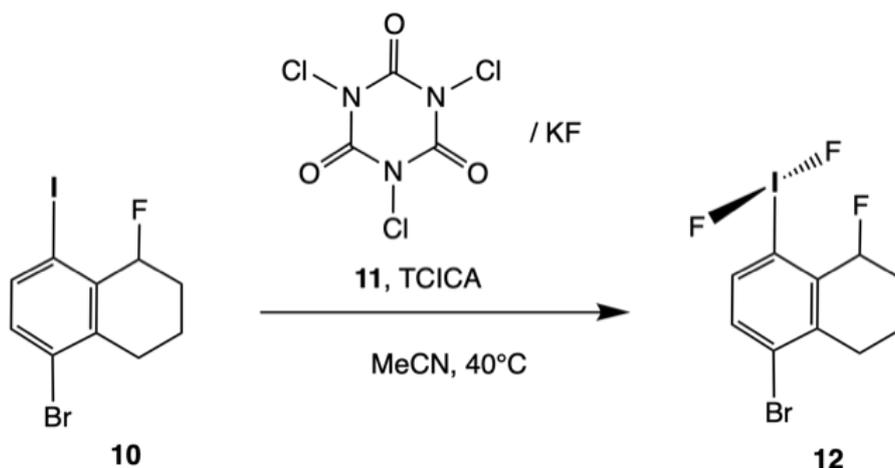
- 4.6** Te를 포함한 양이온과 붕소를 포함한 음이온의 구조를 **그리고**, Te 원자 주위의 원자가 껍질 전자쌍 배열을 고려한 양이온의 이상적인 분자 기하구조를 선택하여 답안지의 체크 박스에 **체크하라**. 답안지에 구조를 **그려라**. 4.0pt
 힌트: 화합물 **8**(카이랄, 하나의 거울상 이성질체만을 갖는)에 다음 예와 같은 간략한 표현 방식을 사용하여 답을 작성하라.



- 4.7** 답안지에 **염 9**의 입체화학적으로 가능한 구조의 개수를 **써라**. 1.0pt

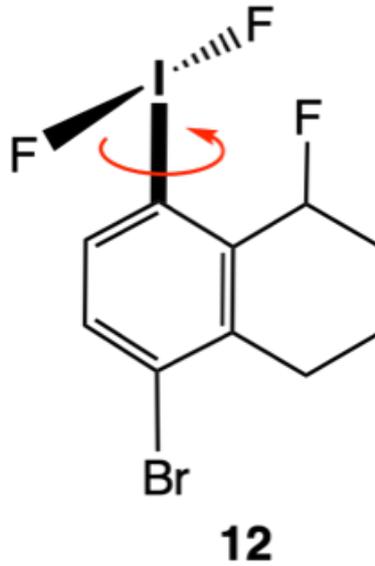
III λ^3 -다이플루오르아이오딘(difluoroiodane)의 합성과 단일 결합 주위의 회전

화합물 **12**는 아래 그림에 나타난 바와 같이 건조 아세토니트릴(acetonitrile) 용매에서 출발 물질 **10**을 과량의 KF 존재 하에 트리클로로아이소시아누르산(trichloroisocyanuric acid, TCICA, **11**)으로 산화시켜 합성한다.



- 4.8** 이 과정의 균형 잡힌 반쪽-전지 반응식과 균형 잡힌 전체 반응식을 **나타내라**. 답안지에 4.0pt
 반응식을 **작성하라**.
 힌트: 화학식을 작성할 때 화합물 **10**은 R-I로, **12**은 R-IF₂로, TCICA는 C₃Cl₃N₃O₃로 축약 표현하라. TCICA의 6각 고리는 환원 시 유지된다.

분자 **12**의 IF₂ 기는 I-C 결합 주위를 회전할 수 있다(분자 프로펠러를 상상해 보라). 해당되는 회전에 대한 에너지 장벽 (barrier)은 실험을 통해 $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 측정되었다. 또한 회전에 대한 속도 상수는 228 K에서 $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ 이다.



- 4.9** IF₂ 기가 실온(298 K)에서는 얼마나 빨리 회전할 수 있는지 **결정하라**. 이 과정을 화학 반응에서 속도 상수를 결정하는 과정처럼 고려하라. 답안지에 답을 **적어라**. 속도 상수의 단위는 s⁻¹로 나타내야 한다. 5.0pt



플루오르화 반응과 초원자가 화합물 - 답안지

전체의 6%										
문제	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	총합
배점	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
점수										

4.1 (4.0 pt)

세 화학종 **1**, **[2]**⁻, 및 **[3]**⁻에서 **E¹**, **E²**, **E³**, 및 **E⁴** 원소를 밝혀라.

4.2 (4.0 pt)

분자 **1**의 E-F 결합 길이와 비슷한 결합 길이를 가지며, 주어진 분자 기하 구조에 해당할 수 있는 **E⁵** / **E⁶** 및 **E⁷** / **E⁸** 원소들을 선택하라.

4.3 (4.0 pt)

Te 원자 주위의 원자가 껍질 전자쌍 배열을 고려하여 화합물 **6**의 이상적인 기하 구조를 결정하라. 아래의 체크 상자에 체크 표시하라:

- square planar
- trigonal bipyramidal
- tetrahedral
- square pyramidal
- octahedral

C¹-Te-I, C²-Te-I, I-Te-O, 및 C¹-Te-C²의 예상되는 이상적인 결합 각도를 대략적으로 제안하라.

**4.4** (2.0 pt)

답안지에 화합물 **4**와 **6**의 두 메틸기에 대해 예상되는 ¹H-NMR 시그널(signals) 수를 각각 적어라.

화합물 **4**:

signal(s)

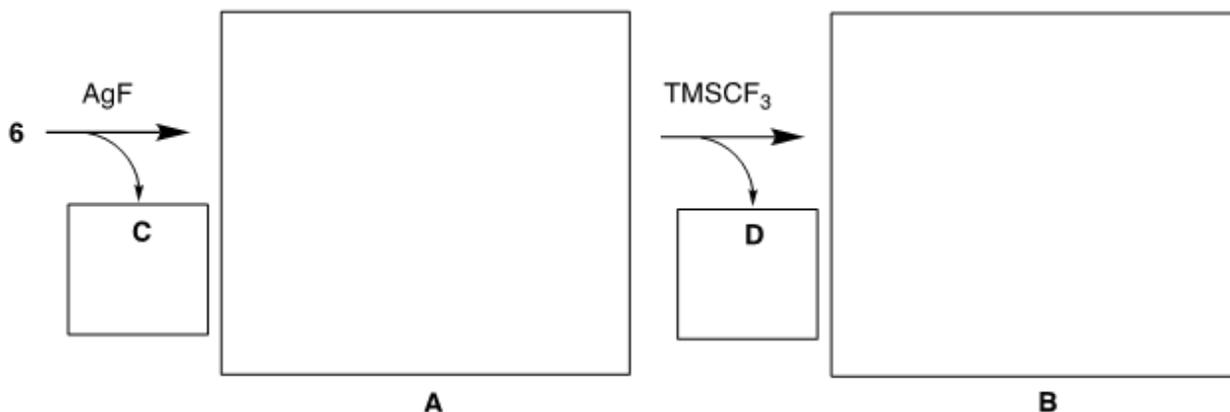
화합물 **6**:

signal(s)

4.5 (6.0 pt)

올바른 기하 구조를 고려하여 Te가 포함된 중간체 **A**와 최종 생성물 **B**를 그리고 부산물 **C**와 **D**를 나타내라. **A**와 **B**의 구조를 그리고 부산물을 써라.

힌트: **D**의 분자량은 92.08 g mol^{-1} 이다.



**4.6** (4.0 pt)

Te를 포함한 양이온과 붕소를 포함한 음이온의 구조를 **그리고**, Te 원자 주위의 원자가 껍질 전자쌍 배열을 고려한 양이온의 이상적인 분자 기하 구조를 선택하여 답안지의 체크 박스에 **체크하라**.

힌트: 화합물 **8**(카이랄, 하나의 거울상 이성질체만을 갖는)에 대해 답안지에 제공된 일반적인 표현을 사용하라.

cation	anion

이상적인 분자 구조에 해당하는 체크 박스에 체크 **표시하라**.

- square-planar
- trigonal-planar
- tetrahedral
- trigonal-pyramidal
- trigonal-bipyramidal

4.7 (1.0 pt)

답안지에 **염 9**의 입체화학적으로 가능한 구조의 개수를 **써라**.

**4.8** (4.0 pt)

이 과정의 균형 잡힌 반쪽-전지 반응식과 균형 잡힌 전체 반응식을 나타내라.

힌트: 화학식을 작성할 때 화합물 **10**은 R-I 로, **12**은 R-IF₂ 로, TCICA는 C₃Cl₃N₃O₃로 축약 표현하라. TCICA의 6각 고리는 환원 시 유지된다.

4.9 (5.0 pt)

IF₂ 기(group)가 실온(298 K)에서는 얼마나 빨리 회전할 수 있는지 결정하라. 이 과정을 화학 반응에서 속도 상수를 결정하는 과정처럼 고려하라. 속도 상수의 단위는 s⁻¹로 나타내야 한다.

수소화탈황반응(Hydrodesulfurization)

전체의 7%							
문제	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	총합
배점	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
점수							

무황(sulfur-free) 연료 생산은 환경에 유해한 황 화합물의 배출을 줄이기 위한 일반적 추세이다. 황을 제거하기 위해서 수소화탈황반응이 제련소에서 사용되고 있다.

- 5.1** A와 B가 고리형 위치 이성질체(regioisomer)이고, C가 고리형 분자라고 했을 때, 싸이오펜(thiophene) 수소화탈황반응에서의 A, B, C, D, E의 구조를 모두 그려라. 2.5pt

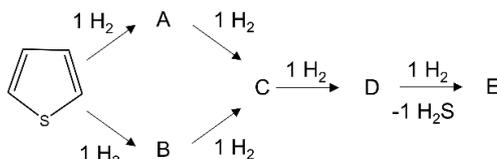


그림 1. 싸이오펜 수소화탈황반응 과정

황은 자연적으로 안정한 두 종류의 가장 흔한 동위원소 ^{32}S 와 ^{34}S 로 존재하고, 그 상대적 몰존재비는 각각 $\chi(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ 와 $\chi(^{34}\text{S}) = 4.37\%$ 이다. 수소 원자의 자연적으로 안정한 동위원소는 ^1H 와 $^2\text{H}(\text{D})$ 이고, 그 상대적 몰존재비는 각각 $\chi(^1\text{H}) = 99.986\%$ 와 $\chi(^2\text{H}) = 0.014\%$ 이다.

- 5.2** 위에서 언급한 동위원소만을 생각하여, H_2S 의 모든 동위원소체(isotopologue)를 나열하라. 3pt

- 5.3** 위에서 언급한 동위원소만을 생각하여, D와 ^{34}S 원자를 동시에 갖는 모든 동위원소체를 나열하고, 각 동위원소체에 대해 상대적 몰존재비를 %로 계산하라. 3.5pt

탈황반응은 촉매 과정으로 SiO_2 위에 도포된 MoS_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$)를 촉매로 하여 촉진할 수 있다. 이 촉매의 표면을 연구하기 위해서 동위원소 교환법이 사용될 수 있다. 동위원소 교환 반응은 기체-고체 경계에서 일어나 고체 표면의 황 원자들만 교환에 참여하게 된다. 첫 번째 가정으로, 고체 내부의 원자는 동위원소교환에 참여하지 않는다(그림 2).

이 실험에서 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 촉매(Mo의 질량비는 $w_{\text{Mo}} = 4.280 \text{ wt.}\%$ 이고, 초기에는 ^{32}S 만 존재한다)와 동위원소로 표지된 기체 H_2^{34}S 의 동위원소 교환이 연속식(flow) 반응기에서 측정되었다(그림 2). 이 반응기 안에 있는 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 촉매($m_{\text{cat}} = 1.2350 \text{ g}$)에 H_2^{34}S 와 Ar의 기체 혼합물(부피비 $\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}} = 1.00 \text{ vol.}\%$ H_2^{34}S , ^{34}S 의 동위원소 순도 $\alpha = 99.95 \text{ mol.}\%$)을 일정한 흐름($p = 1.00 \text{ bar}$, $v = 20.0 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 23.0 \text{ }^\circ\text{C}$)으로 흘려 주었다.

총 $t = 10.0 \text{ min}$ 동안 기체를 흘려 주었고, 반응기 출구에서 전 실험 과정 동안 흘러 나온 기체를 모았다. 모은 기체에서 황 원자의 ^{34}S 동위 원소의 비(γ)를 측정하였더니, 그 값은 $\gamma = 87.3 \text{ mol.}\%$ 이었다. 기체가 이상 기체와 같이 행동하고, MoS_2 를 구성하는 원소들의 조성(동위원소비가 아님)이 표면과 고체 내부가 동일하며, 실험이 끝났을 때 촉매 표면의 모든 황 원자가 기체의 황 원자와 교환되었다고 가정한다.

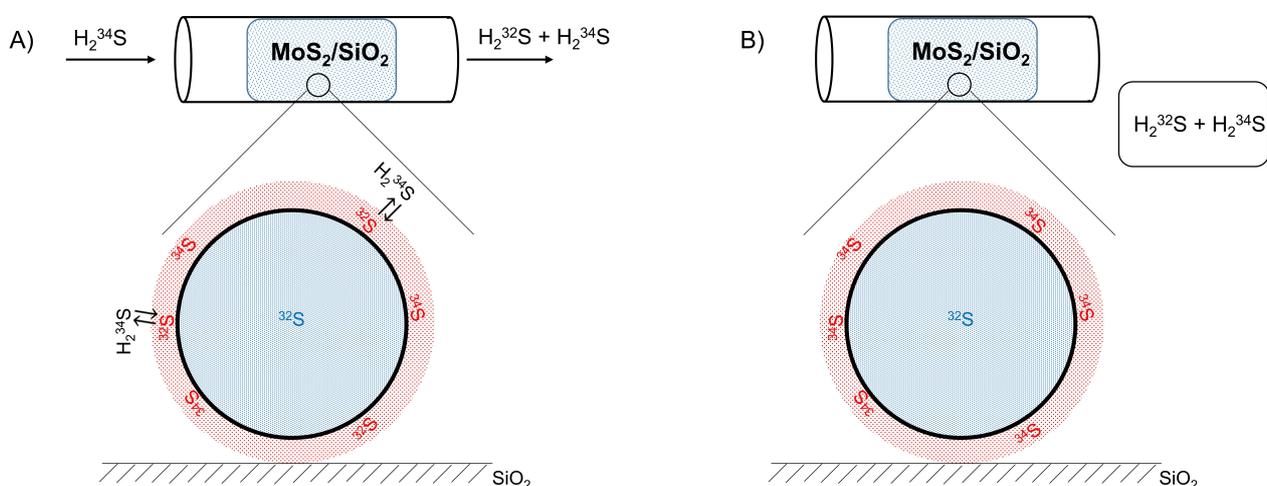


그림 2. 실험 중(A) 및 실험이 끝난 상태(B)를 나타낸 실험 개략도. 표면의 황 원자는 빨간색으로 표시되어 있고, 고체 내부의 황 원자는 파란색으로 표시되어 있다. 몰리브덴 원자(Mo)는 표시되어 있지 않다.

5.4 교환된 황 원자의 개수 $n(S)_{\text{surface}}$ 를 mol 단위로 계산하라.

5pt

만약 교환된 전체 황 원자의 개수를 계산할 수 없다면, 이후 문제에서는 $1.53 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ 을 사용하라.

촉매의 MoS_2 상이 균일한 구형 입자들로 이루어져 있고, 실험이 끝났을 때 촉매 표면의 모든 황 원자가 교환되고, 고체 내부의 황 원자는 교환 반응에 참여하지 않는다고 가정한다. MoS_2 의 밀도 $\rho = 5.06 \text{ g cm}^{-3}$ 이고, S와 Mo 원자 하나가 표면에서 차지하는 평균 면적은 각각 $A_S = 3.00 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ 과 $A_{\text{Mo}} = 5.00 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ 이다. 반지름이 R 인 구의 표면적은 $S = 4\pi R^2$ 이고, 부피는 $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ 으로 계산할 수 있다. 동위 원소 조성이 MoS_2 의 밀도에 영향을 끼치지 않는다고 가정한다.

5.5 MoS_2 입자의 반지름 R 을 nm 단위로 계산하라.

8pt

실제로 동위원소로 표시된 원자는 입자의 표면에서 내부로 확산하게 되고, 입자 내부에 존재하는 동위원소로 표시되어 있지 않는 원자들은 표면으로 이동하게 되면서 점진적 교환이 일어난다(그림 3A). 따라서, 입자 내부에서는 동위원소로 표시된 원자의 비율이 입자의 표면에서 중심으로 갈수록 감소한다. 동위원소 교환 시간이 길어질수록, 입자 내부의 원자가 교환 반응에 많이 참여하기 때문에 그림 3B와 같은 분포를 갖게 된다.

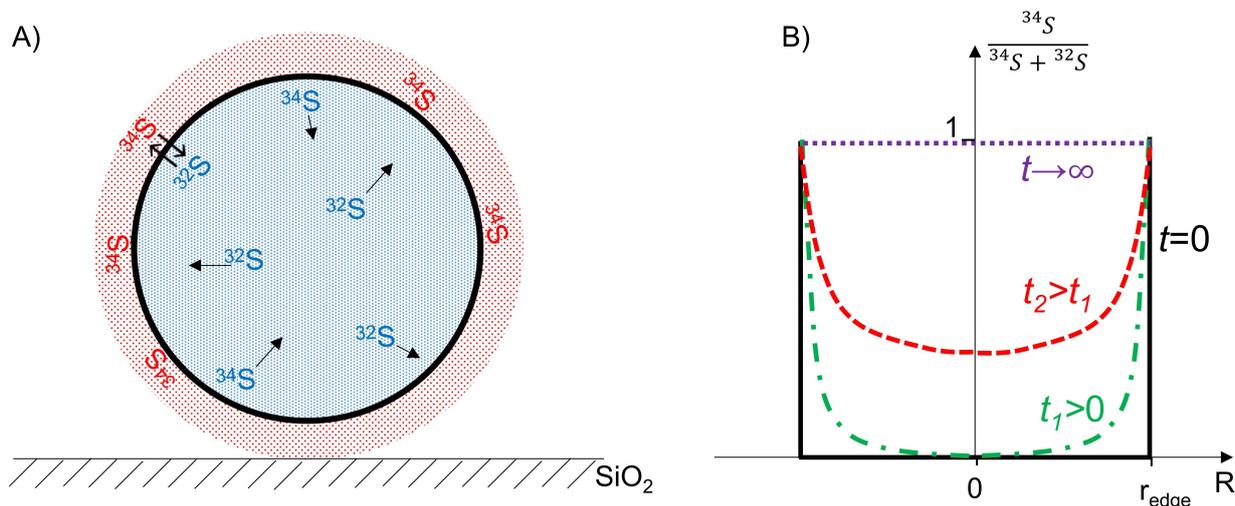


그림 3. A) MoS₂ 입자에서 황 동위원소가 표면에서 입자 내부로 확산하는 것을 보여주는 개략도. 표면의 황 원자는 빨간색, 고체 내부의 황 원자는 파란색으로 표시되어 있으며, 몰리브덴 원자는 표시되어 있지 않다. **B)** 시간 및 입자 중심으로부터의 거리에 따라 나타낸 ³⁴S 원자의 비. r_{edge} 는 MoS₂ 입자의 반지름과 일치한다.

실험이 끝났을 때, 표면의 황 원자들이 전부 다 교환되었고, 추가적으로 입자 내부의 황 원자도 확산에 의해서 교환되었다. 입자 내부에서 교환된 황 원자의 개수($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$)와 입자 내부에 존재하는 전체 황 원자의 개수($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$)의 비 F 는 다음과 같이 계산될 수 있다: $F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}/n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - e^{-\frac{D \cdot t}{R^2}}$, 여기에서 t 는 교환 실험(위에서 기술하였음)을 수행한 시간이고, R 은 입자 크기(구형 입자의 반지름)이며, D 는 확산 계수이다. 위의 측매를 전자 현미경으로 측정하였더니, MoS₂ 입자들은 균일하게 분포되어 있는 반지름이 35.0 nm인 구형 입자들이었다.

- 5.6** 반지름 $R = 35.0$ nm과 위에서 기술한 동위원소 교환 실험의 데이터를 이용하여, MoS₂ 내의 황 원자 확산에 대한 확산 계수 D 를 **계산하라**. 확산 계수의 단위를 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 로 사용하여 나타내고, 계산 시 다음의 가정을 이용하라: $x \ll 1$ 일때 $e^x \approx 1 + x$ 12.5pt



수소화탈황반응(Hydrodesulfurization) - 답안지

전체의 7%							
문제	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	총합
점수	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
점수							

5.1 (2.5 pt)

A와 **B**가 고리형 위치 이성질체(regioisomer)이고, **C**가 고리형 분자라고 했을 때, 싸이오펜(thiophene) 수소화 탈황반응에서의 **A, B, C, D, E**의 구조를 모두 그려라.

A	B	C	D	E

5.2 (3 pt)

위에서 언급한 동위 원소만을 생각하여, H₂S의 모든 동위원소체(isotopologue)를 나열하라.

**5.3** (3.5 pt)

위에서 언급한 동위원소만을 생각하여, D와 ^{34}S 원자를 동시에 갖는 모든 동위원소체를 나열하고, 각 동위원소체에 대해 상대적 몰존재비를 %로 계산하라.

_____ %

_____ %

5.4 (5 pt)

교환된 황 원자의 개수 $n(S)_{\text{surface}}$ 를 mol 단위로 계산하라.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-5 A-3

A5-3
Korean (Republic of Korea)

5.5 (8 pt)

MoS₂ 입자의 반지름 R 을 nm 단위로 계산하라.

5.5 (cont.)

$R =$ _____ nm

**5.6** (12.5 pt)

반지름 $R = 35.0 \text{ nm}$ 과 위에서 기술한 동위원소 교환 실험의 데이터를 이용하여, MoS_2 의 황 원자 확산에 대한 확산 계수 D 를 **계산하라**. 확산 계수의 단위를 $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 사용하여 나타내고, 계산 시 다음의 가정을 이용하라: $x \ll 1$ 일때 $e^x \approx 1 + x$

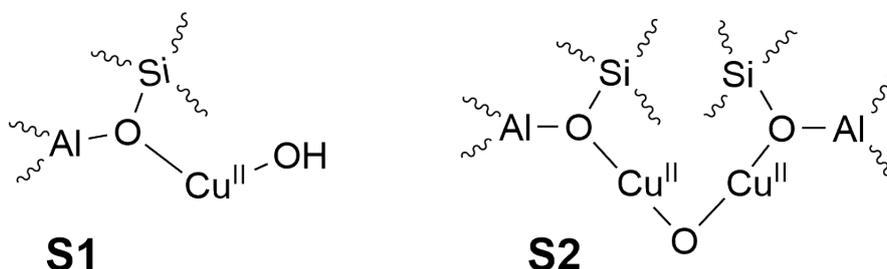
$$D = \underline{\hspace{10cm}} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

메테인에서 메탄올로의 직접 변환

전체의 7%											
문제	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	총합
배점	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
점수											

메테인은 천연 가스로서 쉽게 구할 수 있기 때문에 메탄올을 생성하는 화학 산업에서 매력적인 원재료이다. 하지만, 메탄올은 메테인보다 더 쉽게 산화되기 때문에, 이 과정을 조절하는 것은 어렵다.

메탄올을 생성하기 위한 화학적 사이클 과정에서, 구리 교환 제올라이트 촉매의 활성 자리는 하나의 산소 원자만을 제공하여 과산화과정은 방지한다. 두 번째 단계에서, 이 촉매는 메테인이 없을 때 산소에 의해서 재생된다. 아래의 개략도는 가능한 두 종류의 구리 촉매 활성 자리(**S1**, **S2**)를 보여준다.



이 반응에서, Cu^{II} 는 환원되어 Cu^{I} 가 된다.

6.1 메테인 분자 1개를 메탄올 분자로 산화시키기 위해 필요한 **S1**과 **S2** 자리의 개수를 제시하라. 2pt

산소가 없을 때, 생성된 메탄올은 제올라이트에서 탈착되지 않는다. 일정한 부피와 온도로 유지되는 반응 용기(고압 반응 용기)에서 반응이 진행될 때, 압력의 감소는 반응물인 메테인 분자의 소모에 의해서만 나타난다(메테인은 이상 기체라고 가정한다). 4.3 wt.% 구리가 섞인 200 mg 제올라이트 촉매가 들어 있는 1 L의 고압 반응 용기에서 반응이 진행될 때, 초기 메테인의 압력 $p_0 = 933 \text{ Pa}$ 이었고, 528 K에서 반응이 끝난 뒤, 압력이 $p_\infty = 925 \text{ Pa}$ 로 떨어졌다.

6.2 반응한 구리의 백분율(%)을 계산하라. 4pt

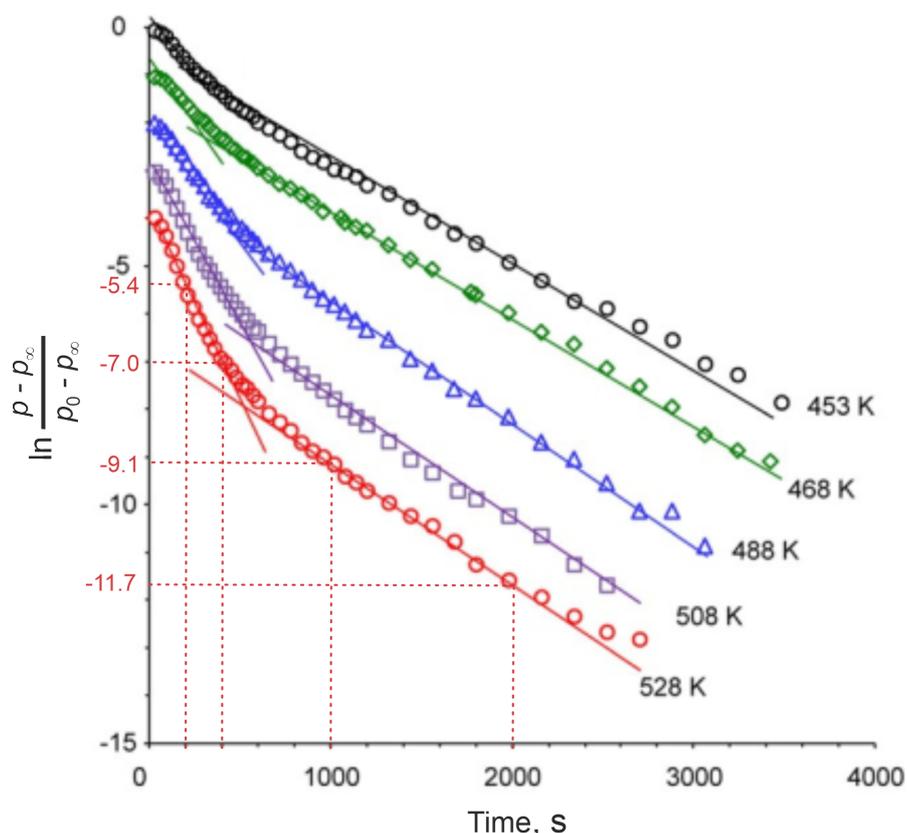


그림 1: 고압 반응 용기 내 다양한 온도 조건에서 일어나는 구리가 섞인 제올라이트 촉매(S1과 S2 자리를 모두 가지고 있음)와 메테인의 반응에 대해 반응 시간에 따른 메테인의 정규화된 압력 p 의 세미 로그 그래프. 그래프에서 심볼은 데이터 값이고, 실선은 시간 범위 내에서의 데이터를 선형으로 피팅한 것이다. 점선은 값을 보여주기 위한 가이드라인이다.

6.3 그림 1에 실험 결과가 도시되어 있다. 이에 근거하여 CH_4 의 산화 과정에 대한 (유사) 반응 차수를 결정하라. **답안지에서** 정답에 해당하는 체크 박스에 **체크 표시**를 하라. 1pt

6.4 주어진 조건에서 실험 결과와 일치하는 CH_4 의 산화 과정에 대한 (유사) 속도 법칙을 기술하라. 반응 속도는 CH_4 의 농도와 S1과 S2 자리 및 속도 상수에 의존할 수 있다. 2pt

6.5 **답안지에서** 정답에 해당하는 체크 박스에 **체크 표시**를 하라. 4pt

상자기성 자리 S1은 전자 상자성 공명 분광학(electron paramagnetic resonance, EPR)으로 측정될 수 있으나, 반자기성 자리인 S2는 EPR에서 관찰되지 않는다. EPR 분광학은 전자 스핀의 개수를 측정한다. 따라서, S1 자리의 수는 EPR 스펙트럼의 이중 적분값 (I_2)에 비례한다. 다시 말해, $[\text{S1}] \propto I_2$ 이다. EPR 스펙트럼을 서로 다른 온도 T 에서 측정하였고, 각 온도마다 반응 시작 후 다른 시각 t 에서 얻었다.

6.6 S1 자리가 사라지는 반응 속도 상수와 $I_2(t)$ 사이의 상관 관계식을 시간에 따른 선형 방정 식으로 유도하라. 3pt

6.7 답안지에서 Cu(II) 표준 물질로 보정이 필요한 측정에 해당하는 체크 박스에 체크 표시를 하라. 3pt

EPR 측정으로부터, S1 자리와 반응하는 속도 상수가 528 K에서 $2.604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 라는 것을 알 수 있다.

6.8 그림 1과 계산에 기반하여 메테인이 S2 자리와 반응하는 것이 S1 자리와 반응하는 것보다 더 빠르거나 느린지 답안지에서 선택하라. 3pt

메탄올은 제올라이트 촉매를 통해 부가가치가 큰 다양한 올레핀 화합물로 전환될 수 있다. 이 과정에서 관찰된 어떤 중간 생성물의 분석 정보는 다음과 같다.

- 분자량 86.09 g mol^{-1} , 원소 분석 (55.8 wt.% C, 7.0 wt.% H),

- 서로 다른 화학적 이동값을 갖는 4개의 시그널로 구성된 ^1H NMR 스펙트럼 (**a**: 12.2 ppm (1H, s), broad, D_2O 첨가 시 해당 시그널 사라짐; **b**: 6.3 ppm (1H, d); **c**: 5.7 ppm (1H, d), **d**: 2.0 ppm (3H, s))

6.9 해당 중간생성물의 구조를 그리고 ^1H NMR 스펙트럼에서 **a**와 **d** 시그널에 해당하는 수소를 구조식에 표시하라. 4pt

미국 에너지부는 오직 탄소, 수소, 산소 원자로만 구성된 12개 화합물을 플랫폼 화합물 (platform chemicals)로 지정하였다. 해당 화합물은 재생 가능한 자원에서 쉽게 합성할 수 있고, 다양한 표적 화합물들을 생성할 수 있어 매우 유망한 후보 물질들이다.

화합물 **A**는 이러한 12개의 화합물 중 하나로 추가 반응을 통해 의약품 또는 세제로 활용될 수 있다.

- ^1H NMR in DMSO: 7.81 ppm (**a**, singlet), 13.0 ppm (**b**, singlet, broad, D_2O 첨가 시 해당 시그널 사라짐), **a**와 **b** 시그널의 적분값은 같다.
- ^{13}C NMR: 165.1 ppm (**1**), 150.6 ppm (**2**)와 120.6 ppm (**3**).
- 분자량: $156.03 \text{ g mol}^{-1}$. 원소 분석: 46.15 wt.% C, 2.56 wt.% H.

6.10 화합물 **A**의 가능한 구조를 나타내고 a, b 시그널에 매칭되는 수소와 1번 탄소를 구조식에 표시하라. 6pt



메테인에서 메탄올로의 직접 변환 - 답안지

전체의 7%											
문제	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	총합
배점	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
점수											

6.1 (2 pt)

메테인 분자 1개를 메탄올 분자로 산화시키기 위해 필요한 S1과 S2 자리의 개수를 제시하라.

6.2 (4 pt)

반응한 구리의 백분율(%)를 계산하라.

_____ %

6.3 (1 pt)

그림 1에 실험 결과가 도시되어 있다. 이에 근거하여 CH₄의 산화 과정에 대한 (유사) 반응 차수를 결정하라. 답안지에서 정답에 해당하는 체크 박스에 체크 표시를 하라.

- 이 반응은 (유사) 0차 반응이다.
- 이 반응은 (유사) 1차 반응이다.
- 이 반응은 (유사) 2차 반응이다.

**6.4** (2 pt)

주어진 조건에서 실험 결과와 일치하는 CH_4 의 산화 과정에 대한 (유사) 속도 법칙을 기술하라. 반응 속도는 CH_4 의 농도와 **S1**과 **S2** 자리 및 속도 상수에 의존할 수 있다.

6.5 (4 pt)

정답에 해당하는 체크 박스에 체크 표시를 하라.

- 적어도 두 종류의 구리 자리가 반응하고, 각각의 자리는 다른 속도 상수를 갖는다.
- 구리를 섞은 제올라이트에 의한 메테인의 전체 산화 반응은 높은 온도에서 빨라진다.
- 온도가 높을수록, 반응 완결 후 메테인과 반응할 수 있는 구리 자리의 비율이 더 많아질 것이다.
- 반응 중 하나는 높은 온도에서 더 느려진다.

6.6 (3 pt)

S1 자리가 사라지는 반응 속도 상수와 $I_2(t)$ 사이의 상관 관계식을 시간에 따른 선형 방정식으로 유도하라.

6.7 (3 pt)

Cu(II) 표준 물질로 보정이 필요한 측정에 해당하는 체크 박스에 체크 표시하라.

- 시료에 존재하는 상자기성 Cu(II) 자리의 총개수
- 시료의 상자기성 Cu(II) 자리의 농도
- 속도 상수
- 시료에 존재하는 다른 상자기성 Cu(II) 의 종류



6.8 (3 pt)

그림 1과 계산에 기반하여 메테인이 S2 자리와 반응하는 것이 S1 자리와 반응하는 것보다 더 빠르지 또는 느린지 선택하라.

- 메테인은 S1과 더 빠르게 반응한다.
- 두 반응 속도가 같다.
- 메테인은 S2와 더 빠르게 반응한다.

6.9 (4 pt)

해당 중간생성물의 구조를 그리고, ¹H NMR 스펙트럼에서 a와 d 시그널에 해당하는 수소를 구조식에 표시하라.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-6 A-4

A6-4
Korean (Republic of Korea)

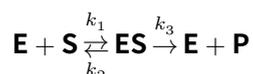
6.10 (6 pt)

화합물 **A**의 가능한 구조를 나타내고 a, b 시그널에 매칭되는 수소와 1번 탄소를 구조식에 표시하라.

효소의 반응속도론

전체의 7%						
문제	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	총합
배점	3	4	2	8	17	34
점수						

미카엘리스-멘텐(MM) 메커니즘은 1913년 효소 촉매 반응의 반응속도론을 설명하기 위해서 제안되었는데, 효소 **E**가 기질 **S**에 작용하여 생성물 **P**를 생성하는 과정에 대한 것이다.



MM 메커니즘을 따르는 효소 반응의 초기 속도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$v_0 = \frac{v_{\max}[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M} \quad (1)$$

위 식은 **E**의 초기 농도가 **S**의 초기 농도에 비해서 매우 작을 때 ($[\text{E}]_0 \ll [\text{S}]_0$) 성립한다. 미카엘리스 상수는 $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ 로 정의된다. 초기 속도는 상대 흐름 j 와 $[\text{E}]_0$ 의 곱으로 나타낼 수도 있다:

$$v_0 = j[\text{E}]_0 \quad (2)$$

Note: 문제 7.1과 7.2는 정답이 하나거나 여러 개이거나, 혹은 없을 수도 있다.

7.1 **답안지에서** 초기 속도 (v_0)에 관한 식 (1)과 (2)를 다르게 표현하는 식을 **골라라**. $[\text{ES}]_{\max}$ 는 **3pt**
ES 복합체의 최대 농도를 말한다.

7.2 **답안지에서** 어떤 x축과 y축을 이용해서 그래프를 그려야 선형 그래프로 나타낼 수 있는지, **4pt**
적절한 축(y vs. x)을 **골라라**.

많은 효소는 하나가 아니라 여러 종류의 기질을 변환시킨다. 하지만, 한 기질의 농도가 다른 기질의 농도에 비해서 매우 크거나, 그 농도가 일정하면, MM 반응 속도론이 성립한다. 이 문제에서는 MM 반응 속도론을 따르는 두 종류의 서로 다른 효소 시스템에 대해서 다룰 것이다.

효소 시스템 I

효소 **E**는 기질 **A**와 **B**에 작용하여 생성물 **P_A**와 **P_B**를 생성한다. 기질과 결합하지 않은 효소와 모든 효소-기질 복합체가 매우 빠르게 사전 평형에 도달하게 되면, 초기 속도 v_0 에 대한 다음의 식이 성립한다.

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

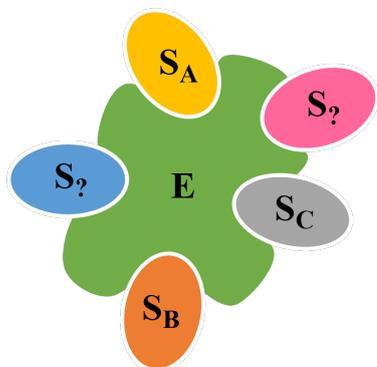
k 는 하나의 반응 단계에 대한 속도 상수이다. 동일한 평형 상수 K 는 **E**의 활성 자리로부터 기질 둘 중 하나가 떨어지는 과정에 대한 것이다.

7.3 기질 **B**의 농도가 상수값 c_0 로 일정하게 유지될 때, 식 (3)이 MM 형태(1)가 된다는 것을 **보여라**. 이때 v_{\max} 가 어떤 식으로 나타나는지 **제시하라**. 2pt

7.4 초기 속도가 식 (3)과 같이 주어지는 효소 시스템 I의 속도 도식을 중간체와 생성물을 모두 포함하여 **제시하라**. 속도 상수 k 를 해당하는 반응 단계에 **표시하라**. 8pt

효소 시스템 II

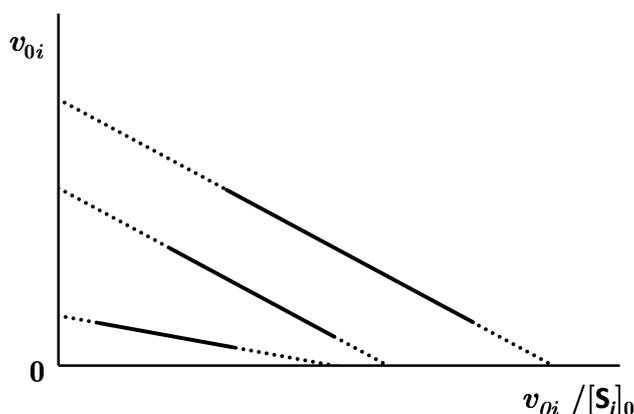
효소 **E**는 다섯 개의 활성 자리를 가지고, 각 활성 자리는 세 종류의 기질 **S_A**, **S_B**, **S_C** 중 하나에 선택적으로 작용하여 각각 생성물 **P_A**, **P_B**, **P_C**를 생성한다. 효소에는 각 기질에 대한 한 개 이상의 활성 자리가 존재하고, 각 활성 자리는 독립적으로 작용하여 다른 활성 자리에 영향을 미치지 않는다.



E에 대해서 다음이 알려져 있다.

1. **S_C**에 대한 친화력(affinity)이 **S_B**보다 크다.

2. 아래는 **E**의 각 활성 자리에 대해 속도 (v_{0i})를 갖는 기질 **S_A**, **S_B**, **S_C**의 v_{0i} 를 $v_{0i}/[S_i]_0$ 에 따라 나타낸 그래프이고, 이다-호프스티 플롯(Eadie-Hofstee plot)으로 알려져 있다. 그래프에서 축과 범례는 생략되어 있다.



3. **E**의 모든 활성 자리가 기질 **S_A**, **S_B**, **S_C**로 차 있을 때, 하나의 활성 자리 당 효소 턴오버 수 (catalytic turnover number, TON)는 **S_C**의 경우 10200 min^{-1} 이고, 생성된 **P_A**, **P_B**, **P_C** 분자 개수의 총합이 1초당 2023개이다. **P_A**와 **P_B** 분자는 시간당 $5.94 \cdot 10^6$ 개 이하로 생성된다.

4. K_M 값보다 1000배 이상 낮으면서 몰농도가 서로 같은 **S_A**, **S_B**, **S_C**를 사용하면, 생성물 **P_A**, **P_B**, **P_C**의 농도가 효소 효율($\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$)에 비례하게 되고, 그 비율은 3 : 2 : 5이다.

5. 두 개의 **ES_i** 복합체는 **E**와 **S_i**의 해리 과정에 대해 동일한 속도 상수를 가진다. **ES_C**가 반응 초기 화합물로 다시 되돌아가는 반응의 활성화 에너지가 생성물이 만들어지는 반응의 활성화 에너지보다 1266 J mol^{-1} 만큼 더 크다. 두 반응에 대한 아레니우스 상수는 동일하고 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 라고 가정한다.

6. **E + S_i**에 대한 반응: $k_{c1} = 1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이고, $k_{a1} = k_{b1}$ 이다.

7.5 답안지의 표를 채우고, 계산 과정을 제시하라.

17pt

힌트:

- 위의 1번과 2번 정보를 이용하여 $K_{M,A}$, $K_{M,B}$, $K_{M,C}$ 사이의 상대적 관계(<, >, =)를 찾아라.
- 3-5번의 정보를 이용하여, 표의 첫 번째 행(각 기질 당 활성 자리의 개수)과 마지막 줄(기질 **S_C**에 대한 모든 상수)을 완성하라. 모든 활성 자리의 개수 합이 5가 되는지 확인하라.



효소의 반응속도론 - 답안지

전체의 7%						
문제	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	총합
배점	3	4	2	8	17	34
점수						

7.1 (3 pt)

초기 속도 (v_0)에 관한 식 (1) 과 (2)를 다르게 표현하는 식을 골라라.

- | | | |
|---|---|---|
| <input type="checkbox"/> $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$ | <input type="checkbox"/> $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$ | <input type="checkbox"/> $v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max}$ |
| <input type="checkbox"/> $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$ | <input type="checkbox"/> $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$ | <input type="checkbox"/> $v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}$ |

7.2 (4 pt)

어떤 x축과 y축을 이용해서 그래프를 그려야 선형 그래프로 나타낼 수 있는지, 적절한 축(y vs. x)을 골라라.

- | | | |
|---|--|--|
| <input type="checkbox"/> v_0 vs. $1/[\mathbf{S}]_0$ | <input type="checkbox"/> v_0 vs. v_0/K_M | <input type="checkbox"/> v_0 vs. K_M/v_0 |
| <input type="checkbox"/> $1/v_0$ vs. $v_0/[\mathbf{S}]_0$ | <input type="checkbox"/> $1/v_0$ vs. v_0/K_M | <input type="checkbox"/> $[\mathbf{S}]_0/v_0$ vs. $[\mathbf{S}]_0$ |

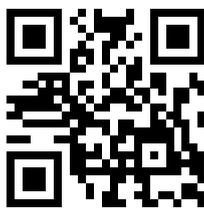


7.3 (2 pt)

기질 **B**의 농도가 상수값 c_0 로 일정하게 유지될 때, 식 (3)이 MM 형태(1)가 된다는 것을 보여라.

이때 v_{\max} 가 어떤 식으로 나타나는지 제시하라.

$$v_{\max} = \underline{\hspace{10cm}}$$

**7.4** (8 pt)

초기 속도가 식 (3)과 같이 주어지는 효소 시스템 I의 속도 도식을 중간체와 생성물을 모두 포함하여 제시하라. 속도 상수 k 를 해당하는 반응 단계에 표시하라.

7.5 (17 pt)

다음의 표를 채워라.

	활성 자리의 개수	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$			

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-7 A-4

A7-4
Korean (Republic of Korea)

7.5 (cont.)

계산 과정을 제시하라.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-7 A-5

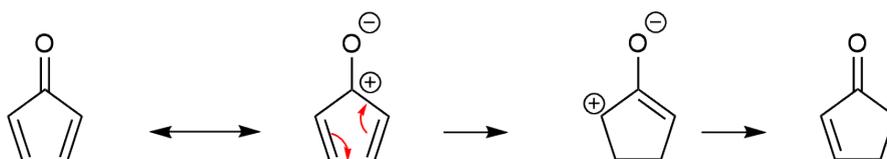
A7-5
Korean (Republic of Korea)

7.5 (cont.)

나자로프 반응 (Nazarov Reaction)

전체의 5%							
문제	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	총합
배점	5	2	6	2	8	8	31
점수							

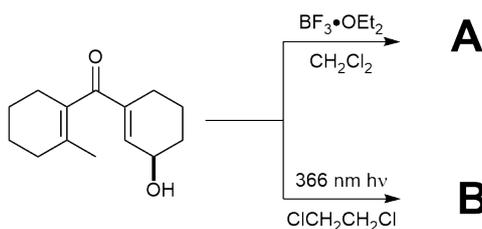
나자로프 반응은 이바이닐 케톤(divinyl ketone)에서 싸이클로펜테논(cyclopentenone)을 합성하는데 이용된다. 이 반응은 광화학 조건 또는 산 촉매에 의한 전자고리화 반응(electrocyclic reaction)을 통해 진행되고, 이후 양성자 전달(proton transfer) 반응이 차례대로 일어난다.



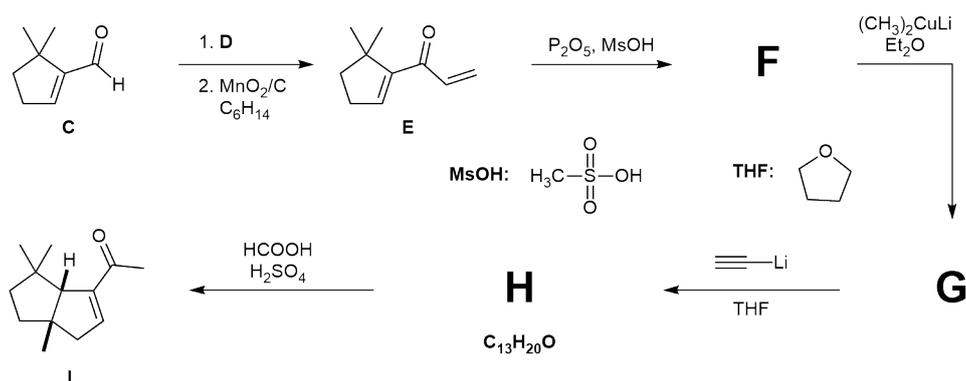
- 8.1** 나자로프 반응을 설명하는 π 분자 오비탈들을 **그려라**. 다음, 각 오비탈의 에너지 준위에 전자 배치를 **나타내라**. **i)** 최고 점유 분자 오비탈 (HOMO, highest occupied molecular orbital)과 **ii)** 최저 비점유 분자 오비탈 (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital)를 X로 **표시하라**. 본 문제 풀이에서 이바이닐 케톤을 5개의 2p 오비탈이 접합된 펜타다이엔일 양이온(pentadienyl cation)으로 고려하라. 5pt

- 8.2** 문제 8.1의 π 분자 오비탈들에서 이바이닐 케톤의 나자로프 반응이 반대 방향 회전 (disrotatory)/동일 방향 회전 (conrotatory)으로 진행하기 위한 반응 조건을 **예측하라**. **답안지 내 표**에서 나자로프 반응이 진행되는 조건에 X로 **표시하라**. 2pt

- 8.3** 나자로프 반응은 파네신(Farnesin) 합성에 활용된다. 아래 두 반응에서 생성 가능한 화합물 **A**, **B** 구조를 입체화학에 주의하여 각각 하나씩 **그려라**. 두 반응 생성물 모두 ¹H NMR 스펙트럼의 6.70 - 6.73 ppm에서 하나의 peak을 갖는다. 6pt



캡넬렌(Capnellene)의 합성은 불포화 알데하이드 **C**를 출발 물질로하여 시작한다. **C**는 **D**와 반응하고 이후 MnO_2 와 반응을 통해 이바이닐 케톤 **E**가 생성된다. **E**를 P_2O_5 와 메탄술폰산 (MsOH)으로 처리하면 화합물 **F**가 생성되며 이후 아래 반응들을 통해 불포화 케톤 **I**가 합성된다.



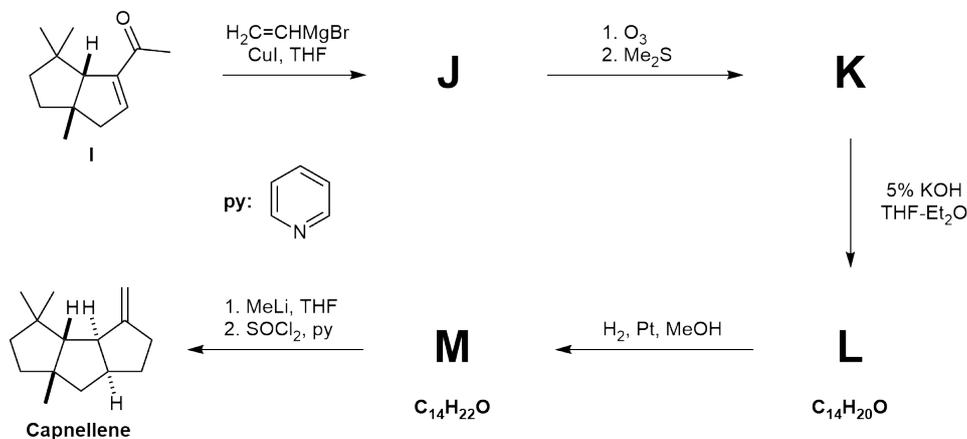
8.4 답안지에서 반응 조건 **D**에 사용하기 적절한 반응물(들)을 선택하라.

2pt

8.5 화합물 **F**, **G**, **H**의 구조를 입체화학에 주의하여 나타내라.

8pt

엔온(enone) 화합물 **I**는 THF 용매에서 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI 와 반응하여 **J**를 생성하고, 이후 가오존 분해(ozonolysis) 반응으로 **K**가 합성된다. 이 때 **K**의 ^1H NMR 스펙트럼에서 9.61 ppm 화학적 이동 값을 갖는 peak가 관찰된다. **K**는 5% 수산화칼륨 용액을 처리하여 화합물 **L**을 생성한다. H_2 기체, Pt 촉매 조건에서 **L**의 수소화반응(hydrogenation)으로 화합물 **M**이 생성되고 이후 캡넬렌이 합성된다.



8.6 화합물 **J**, **K**, **L**, **M**의 구조를 입체화학에 주의하여 나타내라.

8pt



나자로프 반응 (Nazarov Reaction) - 답안지

전체의 5%							
문제	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	총합
배점	5	2	6	2	8	8	31
점수							

8.1 (5 pt)

나자로프 반응을 설명하는 π 분자 오비탈들을 그려라. 다음 각 오비탈의 에너지 준위에 전자 배치를 나타내라. **i)** 최고 점유 분자 오비탈 (HOMO, highest occupied molecular orbital)과 **ii)** 최저 비점유 분자 오비탈 (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital)를 X로 표시하라.

			i)	ii)
ψ_5	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_4	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_3	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_2	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_1	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.2 (2 pt)

문제 8.1의 π 분자 오비탈들에서 이바이닐 케톤의 나자로프 반응이 반대 방향 회전(disrotatory)/동일 방향 회전(conrotatory)으로 진행하기 위한 반응 조건을 예측하라. 표에서 나자로프 반응이 진행되는 조건에 X로 표시하라.

	반대 방향 회전 (disrotatory)	동일 방향 회전 (conrotatory)
열적(thermal)		
광화학적(photochemical)		

**8.3** (6 pt)

생성 가능한 화합물 **A**, **B** 구조를 입체화학에 주의하여 각각 하나씩 그려라.

A**B****8.4** (2 pt)

반응 조건 **D**에 사용하기 적절한 반응물(들)을 아래 리스트에서 선택하라.

- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
- 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 (8 pt)

화합물 **F**, **G**, **H**의 구조를 입체화학에 주의하여 나타내라.

F**G****H**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-8 A-3

A8-3
Korean (Republic of Korea)

8.6 (8 pt)

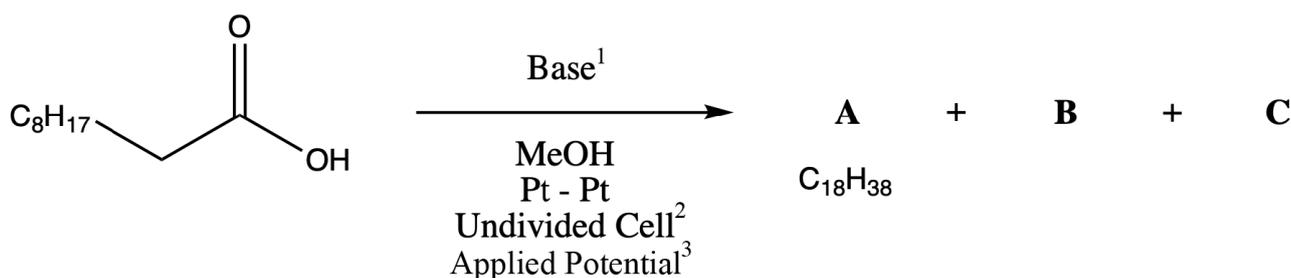
화합물 J, K, L, M의 구조를 입체화학에 주의하여 나타내라.

J	K
L	M

유기합성에서 전기분해 반응

전체의 6%								
문제	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	총합
배점	3	3	2	5	5	2	9	29
점수								

콜베 전기분해 반응은 두 카복실산 사이 탈카복실 이합체화 반응 (decarboxylative dimerization)이며, 오직 카복실산의 탈양성자 반응(deprotonation)이 일어나야 진행된다. 이 반응은 계수가 무시된 아래 화학 반응식으로 나타낼 수 있다.



번역:

1: 염기(Base)

2: 분리되지 않은 전지(Undivided Cell)

3: 인가 전위(applied potential)

두 기체 분자(B, C)는 반응 도중 생성된다. B는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 반응하고, C는 인화성(flammable)이 매우 강하다.

9.1 화합물 A, B, C의 구조식을 나타내라.

3pt

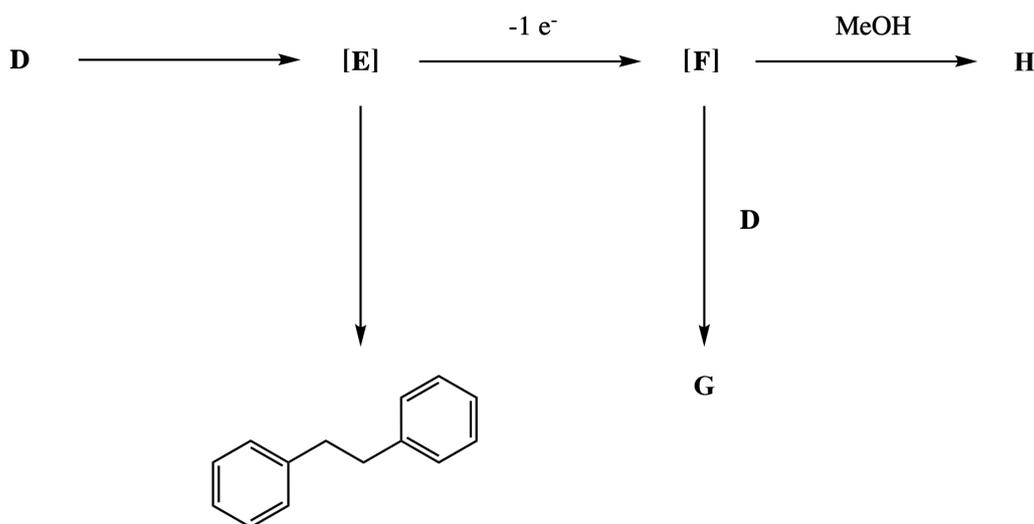
9.2 이 반응에서 카복실레이트(carboxylate)는 산화되고 용매는 환원된다. 산화 및 환원 반쪽 반응식을 각각 쓰고 전체 산화-환원 반응식을 작성하라.

3pt

9.3 산화적 탈카복실화(oxidative decarboxylation)를 통한 생성물 A 합성의 메커니즘 내 2pt
중간 물질(intermediate)을 나타내라.

콜베 전기분해 반응은 대체로 긴 사슬의 포화 카복실산에 대해 효과적이지만 **D**와 같은 일부 카복실산에는 효과적이지 않다. 아래에서 라디칼 중간물질 **E**는 과산화(overoxidation)되어 양(+) 전하를 갖는 화합물 **F**가 된다.

중간 물질 **F**는 친핵체(nucleophile)와 반응하여 여러 부산물들을 생성하는데, 아래 반응에서 **F**는 **D**와 반응하여 에스터 화합물 **G**, 메탄올과 반응하여 **H**를 각각 생성한다.



9.4 화합물 **D-H**의 구조를 나타내라.

5pt

카복실산 **J**가 과량 존재하는 조건에서 카복실산 **I**는 전기분해 반응을 통해 실리카겔 크로마토그래피로 분리되지 않는 두 가지 주생성물(¹H NMR로 분석)을 생성한다. 두 생성물의 분광 데이터(spectroscopic data)는 거의 동일하지만, ¹H NMR 스펙트럼에서 약간의 화학적 이동 (chemical shift) 값의 차이를 갖는 두 시그널(signals)로 판별이 가능하다. 두 화합물이 1:1로 섞인 혼합물의 스펙트럼은 다음과 같다:

¹H NMR (**K**와 **L**): 4.18 – 4.08 (m, 4 H), 3.95 – 3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz), 2.55 – 2.25 (m, 4 H), 2.20 – 1.95 (m, 2 H), 1.65 – 1.50 (m, 2 H).

화합물 **K**의 특정 시그널: 1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).

화합물 **L**의 특정 시그널: 1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).

Theory

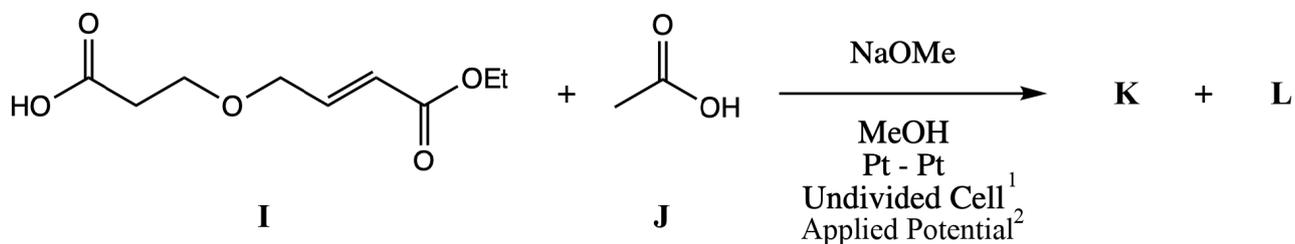


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

KOR-1 T-9 Q-3

Q9-3

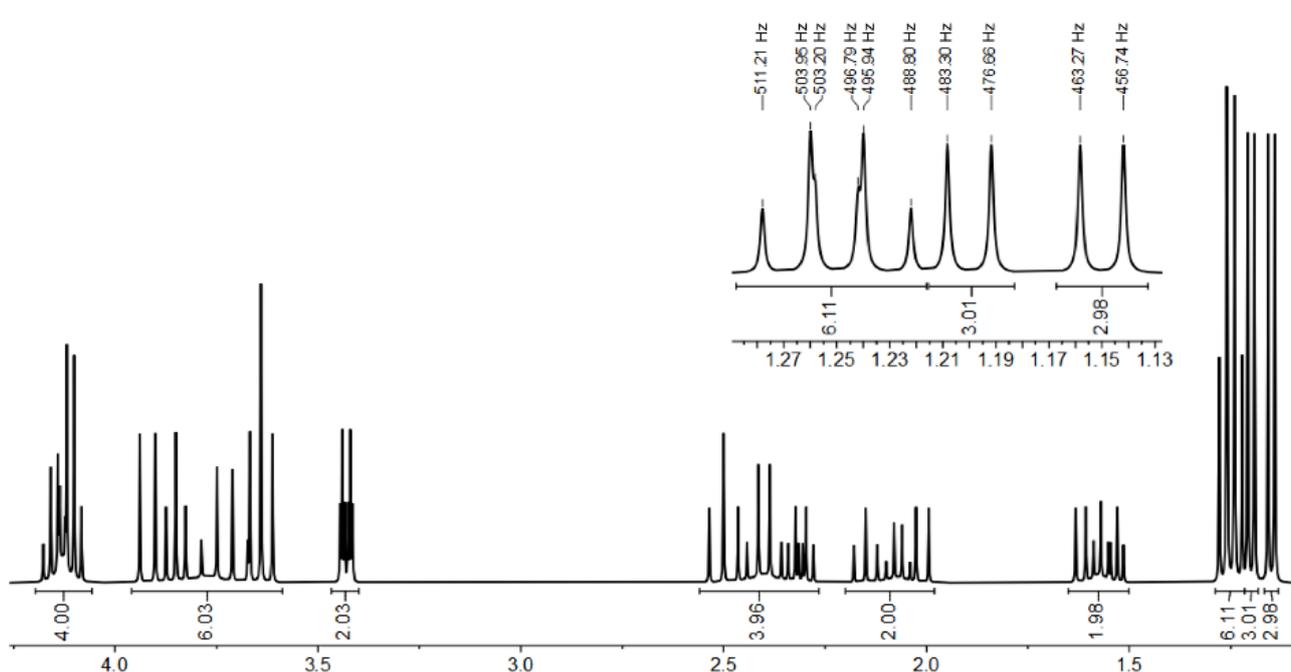
Korean (Republic of Korea)



번역:

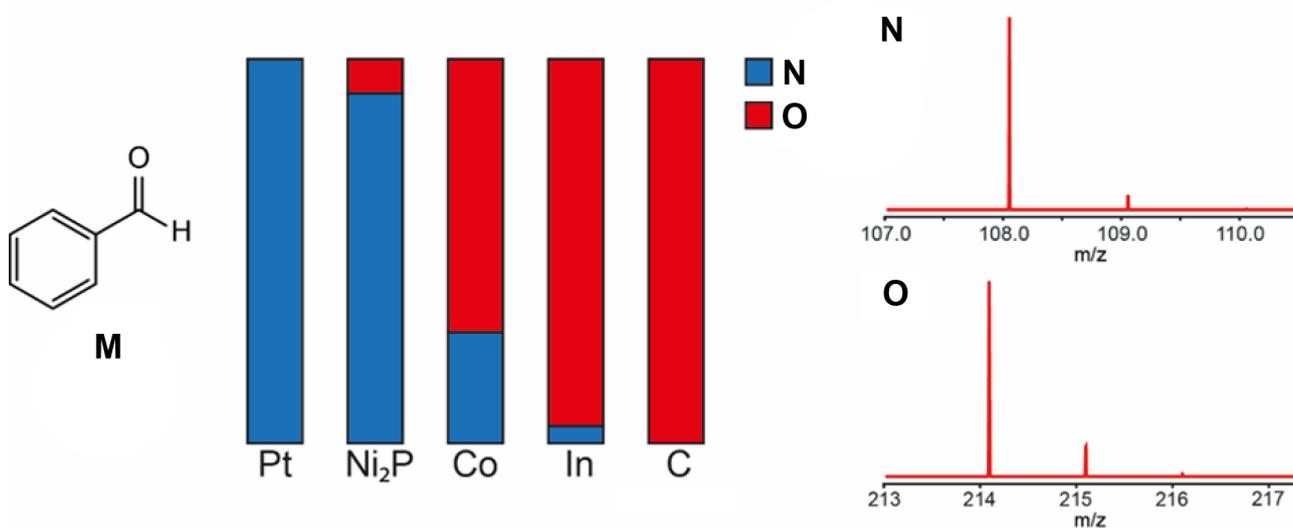
1: 분리되지 않은 전지

2: 인가 전위



9.5 두 생성물 K, L의 구조를 나타내라. 두 화합물 사이 관계를 답안지의 체크박스에 표시하라. 5pt

전극의 선택은 유기 전기합성 반응에서 생성물의 선택성에 영향을 준다. 벤즈알데하이드 M (1 M KOH 수용액 안에 16 mM 농도, Pt 산화전극(anode), -1.3 V vs. Ag/AgCl)의 환원적 전기분해 반응 (reductive electrolysis)은 환원전극 물질(cathode material)의 종류에 따라 다른 화합물이 생성된다. 전극 표면에 강하게 결합할수록 분자 간 반응이 선호된다. 아래 그림은 환원전극 물질에 따른 생성물들의 분포와 각 생성물의 질량 스펙트럼을 나타낸 것이다.



9.6 화합물 N, O의 구조를 나타내라.

2pt

엔올 에터(enol ethers)같은 알켄 화합물은 산화적 짝지음(oxidatively coupled) 반응이 가능하다. 이 반응은 알켄의 산화전극 산화 반응(anodic oxidation)를 통해 라디칼 양이온(radical cation) 중간 물질을 생성하며, 라디칼 양이온은 친핵체와 반응한다.

Theory

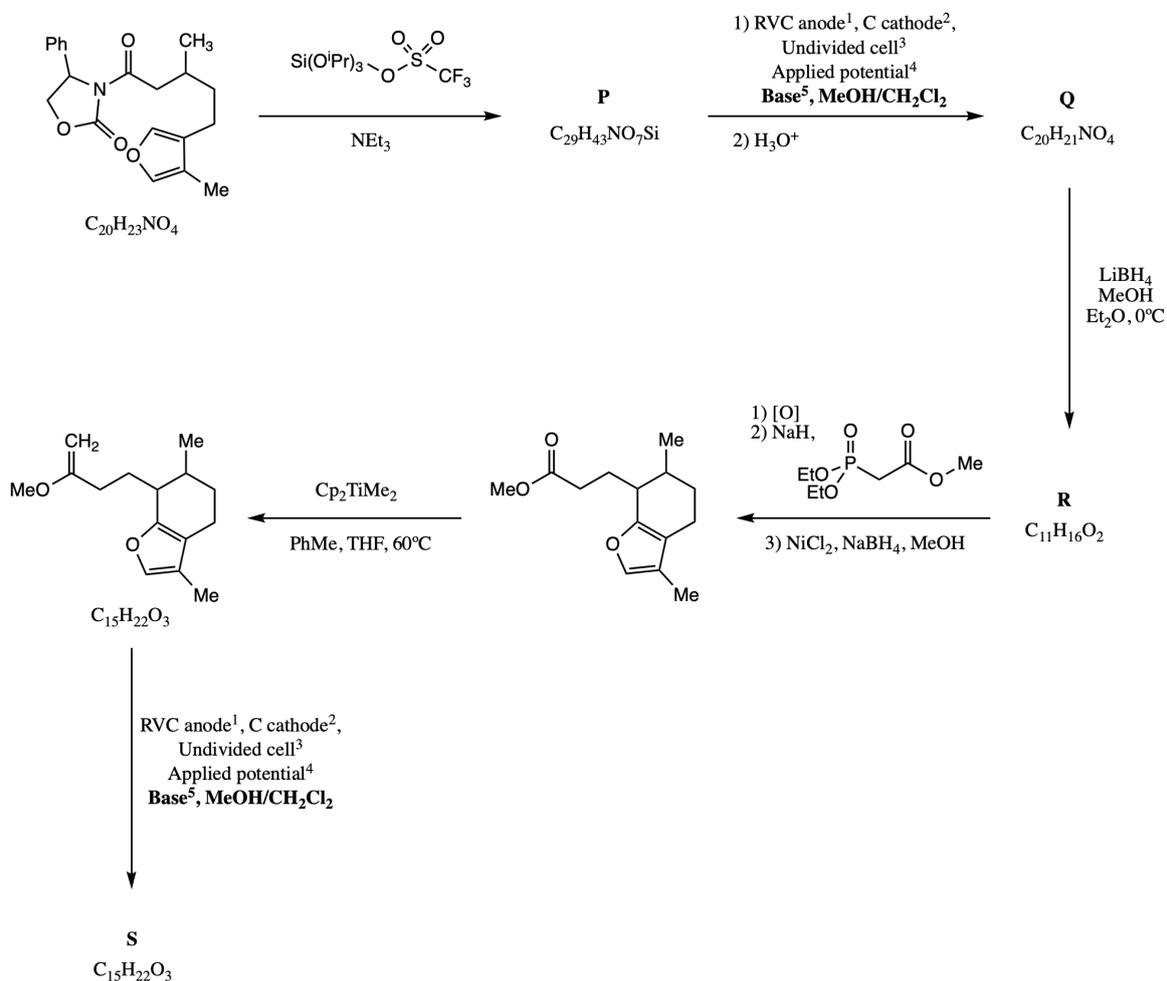


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

KOR-1 T-9 Q-5

Q9-5

Korean (Republic of Korea)



번역:

1: RVC = glassy carbon

2: 탄소 환원 전극

3: 분리되지 않은 전지

4: 인가 전위

5: 염기

Cp = cyclopentadienyl

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

KOR-1 T-9 Q-6

Q9-6

Korean (Republic of Korea)

9.7 화합물 **P, Q, R, S**의 구조식을 **나타내라**. 각 화합물의 입체화학 표시는 요구되지 않는다. 9pt
힌트: 화합물 **S**는 분자 내 3개의 고리를 갖는다.



유기합성에서 전기분해 반응 - 답안지

전체의 6%								
문제	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	총합
배점	3	3	2	5	5	2	9	29
점수								

9.1 (3 pt)

화합물 A, B, C의 구조식을 나타내라.

A

B

C

9.2 (3 pt)

산화 및 환원 반쪽 반응식을 각각 쓰고 전체 산화-환원 반응식을 작성하라.

- 환원 반쪽 반응 (Reductive half reaction):

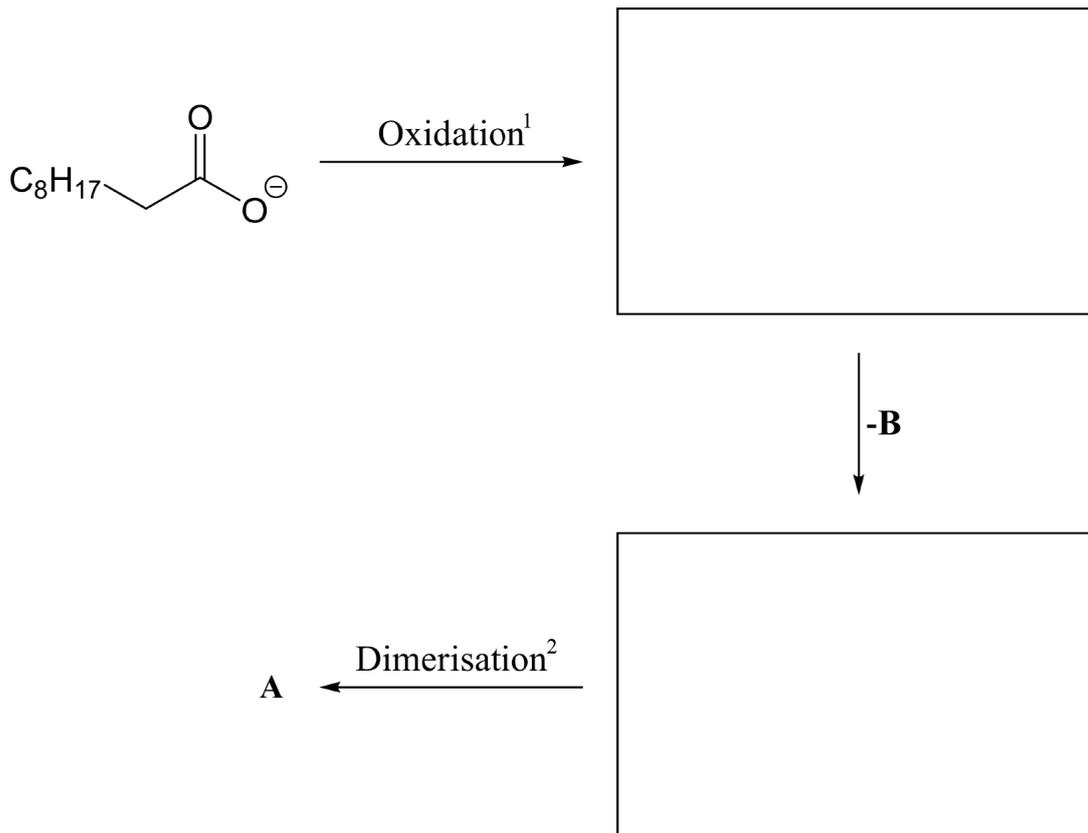
- 산화 반쪽 반응 (Oxidative half reaction):

- 전체 산화-환원 반응 (Full redox reaction):



9.3 (2 pt)

산화적 탈카복실화 (oxidative decarboxylation)를 통한 생성물 A 합성의 메커니즘 내 중간 물질들을 나타내라.



번역:

1: 산화 반응

2: 이합체화 반응 (dimerization)

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-9 A-3

A9-3
Korean (Republic of Korea)

9.4 (5 pt)

화합물 D-H의 구조를 나타내라.

D

E

F

G

H

**9.5** (5 pt)

두 생성물 **K**, **L**의 구조를 나타내라. 두 화합물 사이 관계를 체크 박스에 표시하라.



- 에피머 (Epimer)
- 부분입체이성질체 (Diastereomer)
- 거울상이성질체 (Enantiomer)
- 구조 이성질체 (Constitutional Isomer)

9.6 (2 pt)

화합물 **N**, **O**의 구조를 나타내라.



**9.7** (9 pt)

화합물 **P**, **Q**, **R**, **S**의 구조식을 나타내라. 각 화합물의 입체화학 표시는 요구되지 않는다.

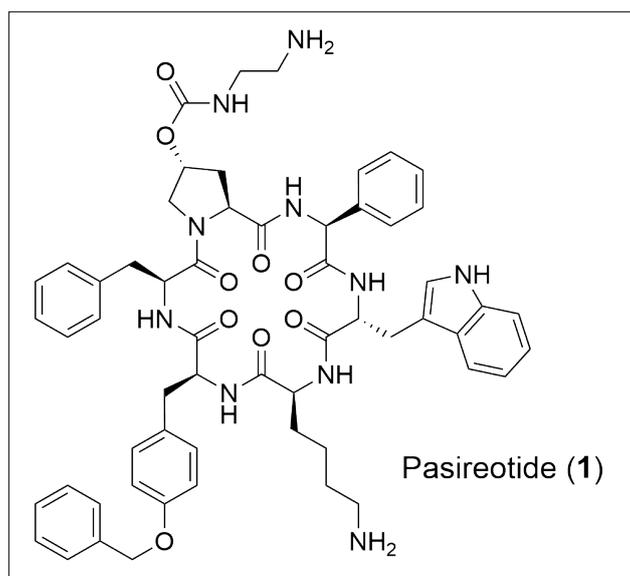
힌트: 화합물 **S**는 분자 내 3개의 고리를 갖는다.

P**Q****R****S**

스위스 - 의약품의 나라

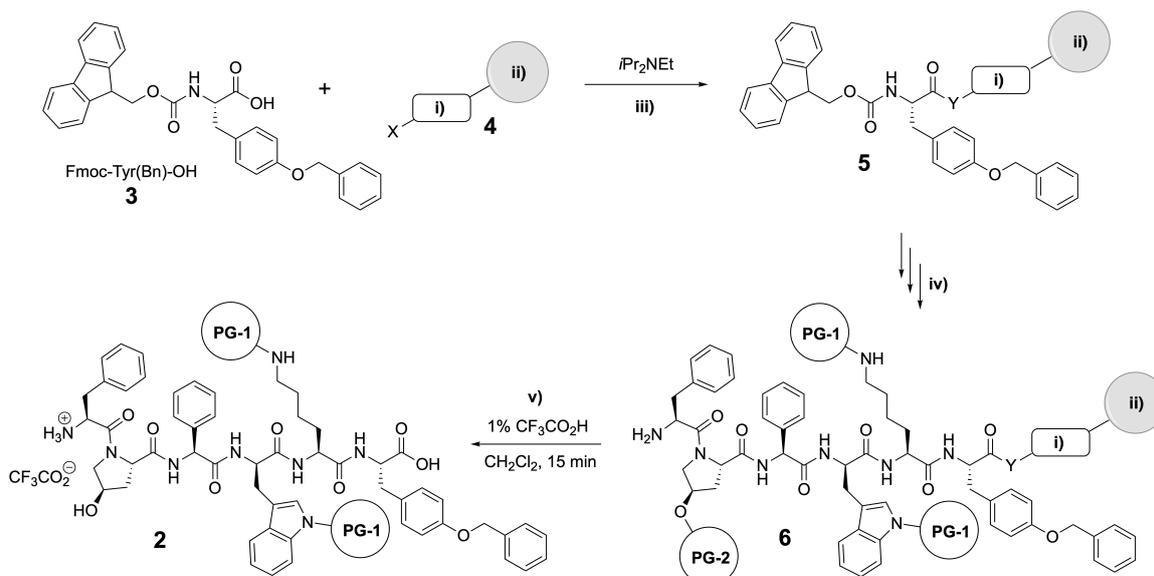
전체의 6%								
문제	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	총합
배점	2	11	6	6	6	6	2	39
점수								

파시레오타이드(Pasireotide, **1**)는 쿠싱병(Cushing's disease) 치료를 목적으로 스위스 제약 회사 노바티스가 개발한 펩타이드-기반 의약품이다.



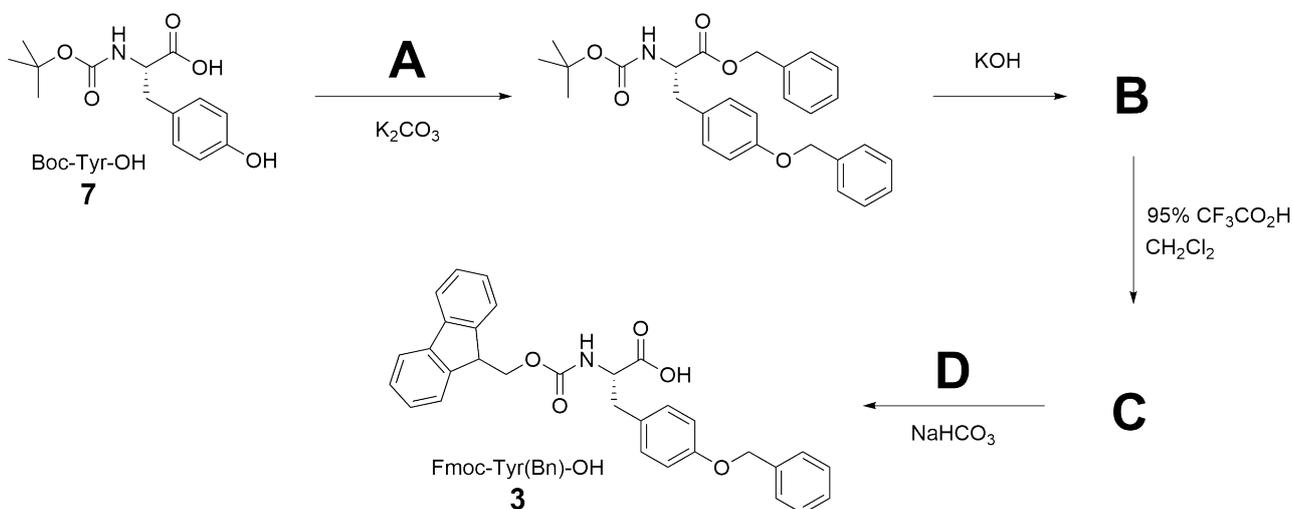
- 10.1** 파시레오타이드 (**1**) 내 카이랄 중심의 수(n)를 결정하라. 파시레오타이드 (**1**)의 가능한 모든 입체이성질체들의 수(t)를 계산하라. 2pt

파시레오타이드 (**1**)는 고리형 펩타이드이다. **1**의 합성 과정에서 선형 구조 펩타이드 **2**는 **개략도 1**에 기술된 Fmoc/^tBu 전략을 이용한 고체-상 펩타이드 합성 (SPPS)을 통해 생성할 수 있다.



개략도 1 (Scheme 1): 펩타이드 **2**의 고체-상 펩타이드 합성. i) 링커(Linker); ii) 수지(Resin); iii) 수지와 연결 과정; iv) SPPS: 다음 과정의 반복 1. Fmoc 보호기 제거 2. 아미노산과 짝지음 + 최종 Fmoc 보호기 제거; v) 수지-펩타이드 분리와 **PG-2** 보호기 제거

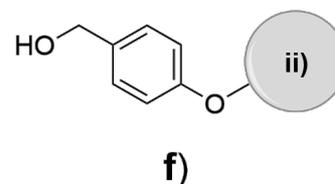
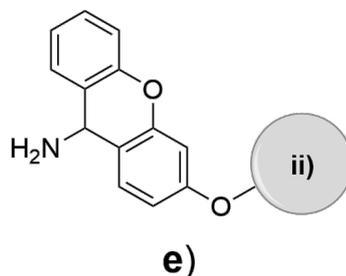
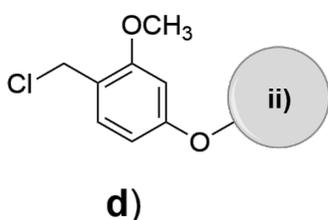
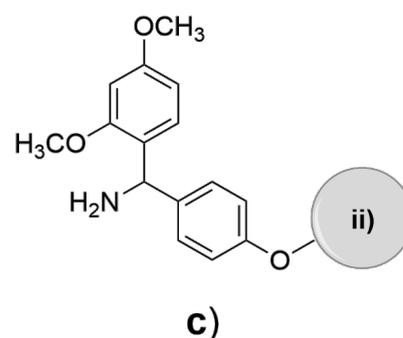
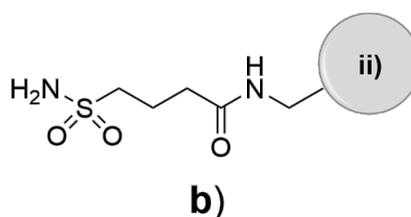
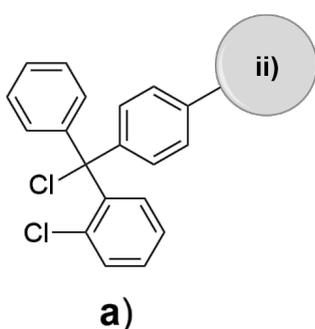
파시레오타이드의 합성은 Boc-Tyr-OH (**7**)에서 Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**)의 합성으로 시작한다.



10.2 반응물 A, D를 그리고 Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) 합성 단계의 중간물질 B, C를 그려라.

11pt

화합물 2의 SPPS 합성은 Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3)를 수지에 결합된 적절한 링커와 연결하는 반응으로 시작한다.



개략도 2. 링커 화합물 (4)로 제안된 구조. ii) 수지; a) 2-Chlorotrityl-chloride linker; b) Safety-catch linker; c) Rink amide linker; d) SASRIN-chloride linker; e) Sieber amide linker; f) Wang linker.

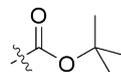
10.3 개략도 1에 따른 펩타이드 2의 SPPS 합성에 적절한 링커(들) 4를 선택하라. 오답 표기는 6pt 감점되지만 본 문제에 대해 0점 아래로 채점하지 않는다.



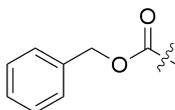
g



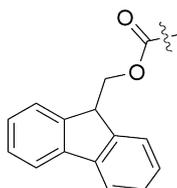
h



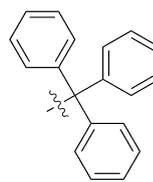
i



j



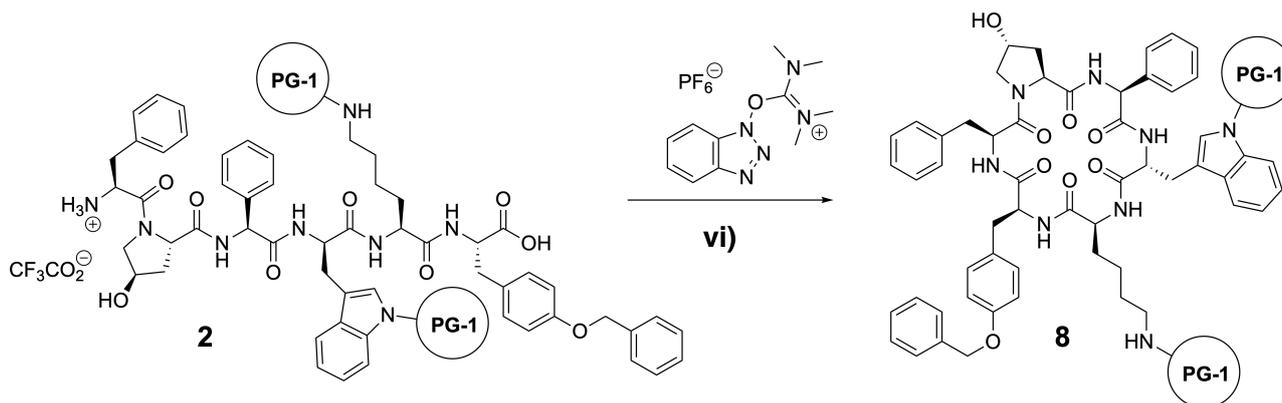
k



l

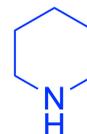
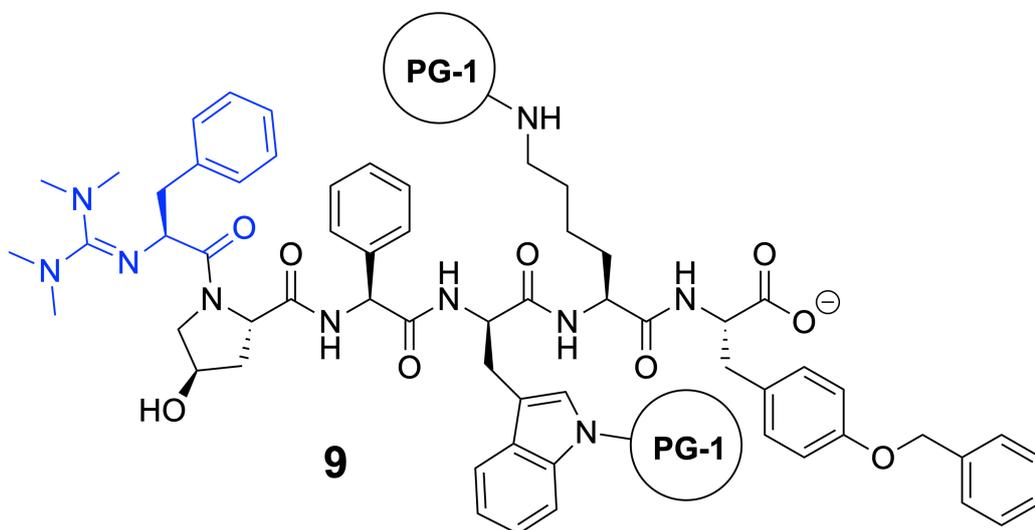
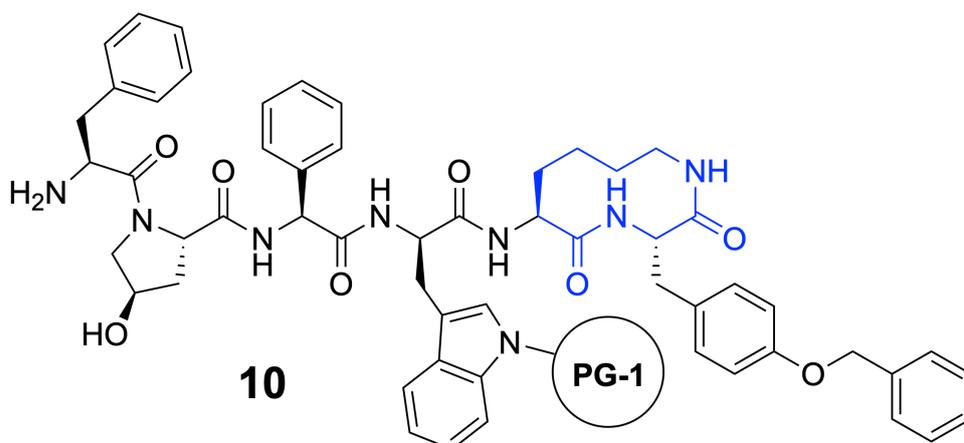
10.4 펩타이드 **2**의 SPPS 합성에 가장 적절한 곁사슬 보호기(side-chain protecting group) **PG-1**, **PG-2**를 선택하라. 개략도 **1**과 같이 파시레오타이드 (**1**) 내 모든 보호기는 그대로 유지하면서 해당 보호기만 선택적으로 제거(orthogonal)되어야 한다. PG-1, PG-2 대해 정답은 오직 하나이다. 6pt

이후, 선형 구조 펩타이드 **2**는 분자 내 짝지음 반응(intramolecular coupling reaction)으로 고리형 펩타이드 **8**을 생성한다.



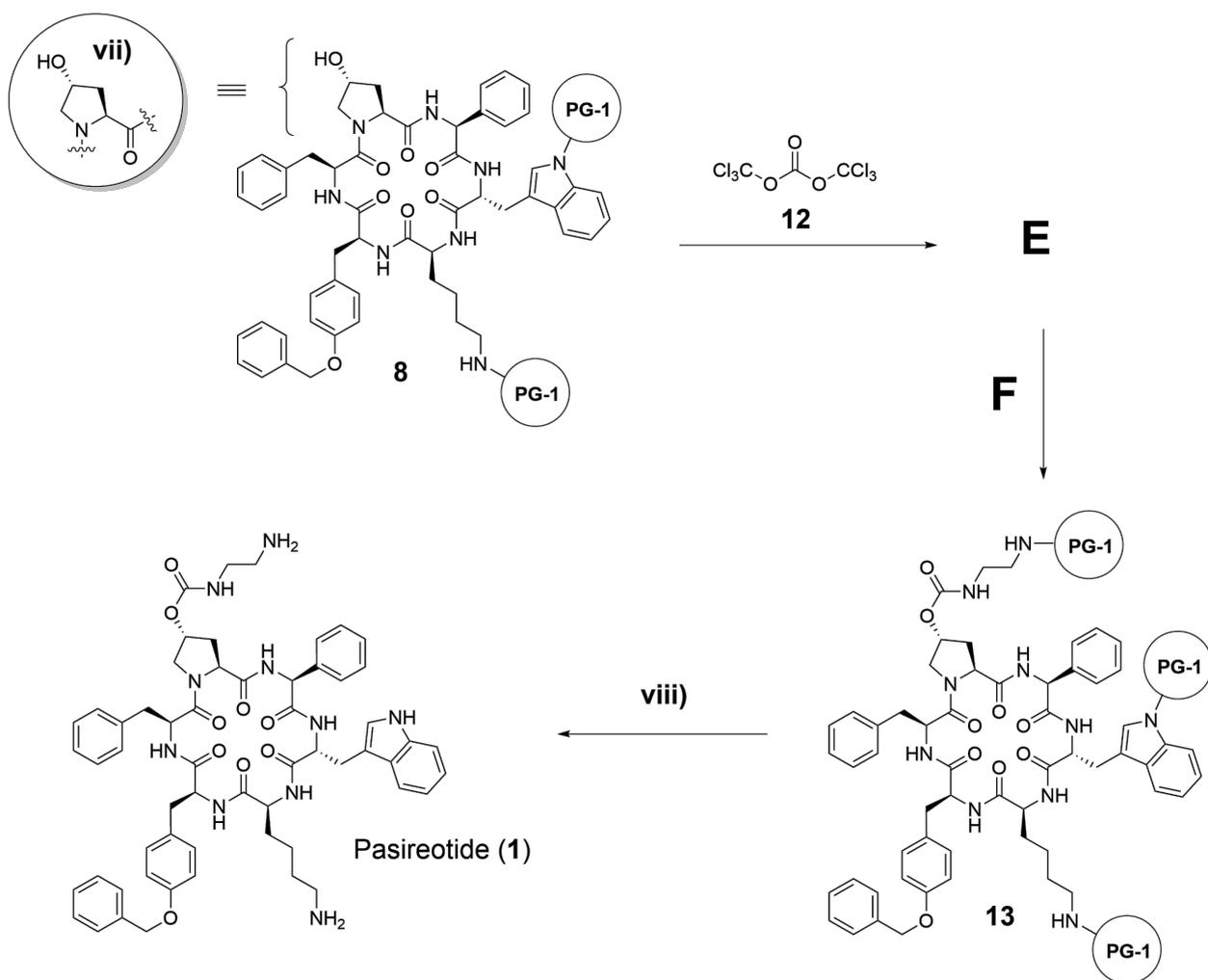
개략도 3. vi) 염기.

10.5 펩타이드 **2**의 고리화 반응으로 펩타이드 **8**의 합성에 관한 답안지 내 서술 중 올바른 것을 모두 골라라. 관련 구조는 아래 개략도 **4**에 나와 있다. 오답 표기는 감점되지만 본 문제에 대해 0점 아래로 채점하지 않는다. 6pt

**11**

개략도 4. 문제 10.5 풀이를 위한 관련 구조.

합성 최종 단계는 펩타이드 **8** 내 4-hydroxyproline 잔기(residue)의 OH기(group)를 다른 작용기로 변형(functionalization)하는 과정으로, 이후 모든 보호기를 제거하여 파시레오타이드 (**1**)를 합성한다.



개략도 5. vii) 펩타이드 **8**을 vii)로 단순화하여 나타낼 수 있다; viii) 보호기의 분리.

10.6 반응물 **F**와 입체화학이 고려된 화합물 **E**의 구조를 그려라. 개략도 5와 같이 화합물 **8**은 (vii) 구조로 단순화하여 나타내고, **E**, **F**내 보호기는 **PG-1**으로 나타내라. 6pt

10.7 화합물 **8**을 **13**으로 모두 전환(full conversion)하기 위해 필요한 화합물 **12**의 가능한 당량 중 최소 당량을 써라. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-10 A-1

A10-1

Korean (Republic of Korea)

스위스 - 의약품의 나라 - 답안지

전체의 6%								
문제	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	총합
배점	2	11	6	6	6	6	2	39
점수								

10.1 (2 pt)

파시레오타이드 (1) 내 카이랄 중심의 수(n)를 결정하라. 파시레오타이드 (1)의 가능한 모든 입체이성질체들의 수(t)를 계산하라.

$n =$ _____

$t =$ _____

**10.2** (11 pt)

반응물 **A**, **D**를 그리고 Fmoc-Tyr(Bn)-OH 합성 단계의 중간물질 **B**, **C**를 그려라.

A**B****C****D**

**10.3** (6 pt)

개략도 1에 따른 펩타이드 2의 SPPS 합성에 적절한 링커(들) 4를 **선택하라**. 오답 표기는 감점되지만 본 문제에 대해 0점 아래로 채점하지 않는다.

- 2-Chlorotriyl-chloride linker (a)
- Safety-catch linker (b)
- Rink amide linker (c)
- SASRIN-chloride linker (d)
- Sieber amide linker (e)
- Wang linker (f)

10.4 (6 pt)

펩타이드 2의 SPPS 합성에 가장 적절한 결사슬 보호기 (side-chain protecting group) **PG-1, PG-2**를 **선택하라**. 개략도 1과 같이 파시레오타이드 (1) 내 모든 보호기는 그대로 유지하면서 해당 보호기만 선택적으로 제거 (orthogonal)되어야 한다. PG-1, PG-2 대해 정답은 오직 하나이다.

PG-1

- g
- h
- i
- j
- k
- l

PG-2

- g
- h
- i
- j
- k
- l

10.5 (6 pt)

펩타이드 2의 고리화 반응으로 펩타이드 8의 합성에 관한 아래 서술 중 올바른 것을 모두 **골라라**. 오답 표기는 감점되지만 본 문제에 대해 0점 아래로 채점하지 않는다.

- 이 반응의 가능한 부산물은 N-말단 페닐알라닌(phenylalanine) 잔기(residue)의 테트라메틸구아니딜화 반응(tetramethylguanidylation)으로 생성된 화합물 9이다.
- 이 반응의 가능한 부산물은 보호기 **PG-1**이 떨어져 나가고, 라이신 (lysine) 잔기 내 아미노기의 고리화반응으로 생성된 화합물 10이다.
- 이 반응은 충분한 반응 속도 도달을 위해 반드시 펩타이드의 농도가 높은 상태에서 진행되어야 한다.
- 이 반응은 다중축합반응(polycondensation)을 억제하기 위해 반드시 펩타이드의 농도가 낮은 상태에서 진행되어야 한다.
- 피페리딘 (Piperidine, 11)은 이 반응에 사용하기 적절한 염기이다.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



KOR-1 T-10 A-4

A10-4

Korean (Republic of Korea)

10.6 (6 pt)

반응물 **F**와 입체화학이 고려된 화합물 **E**의 구조를 그려라. 개략도 5와 같이 화합물 **8**은 (vii) 구조로 단순화하여 나타내고 **E**, **F** 내 보호기는 **PG-1**으로 나타내라.

E

F

10.7 (2 pt)

화합물 **8**을 **13**으로 모두 전환 (full conversion)하기 위해 필요한 화합물 **12**의 가능한 당량 중 최소 당량을 써라.